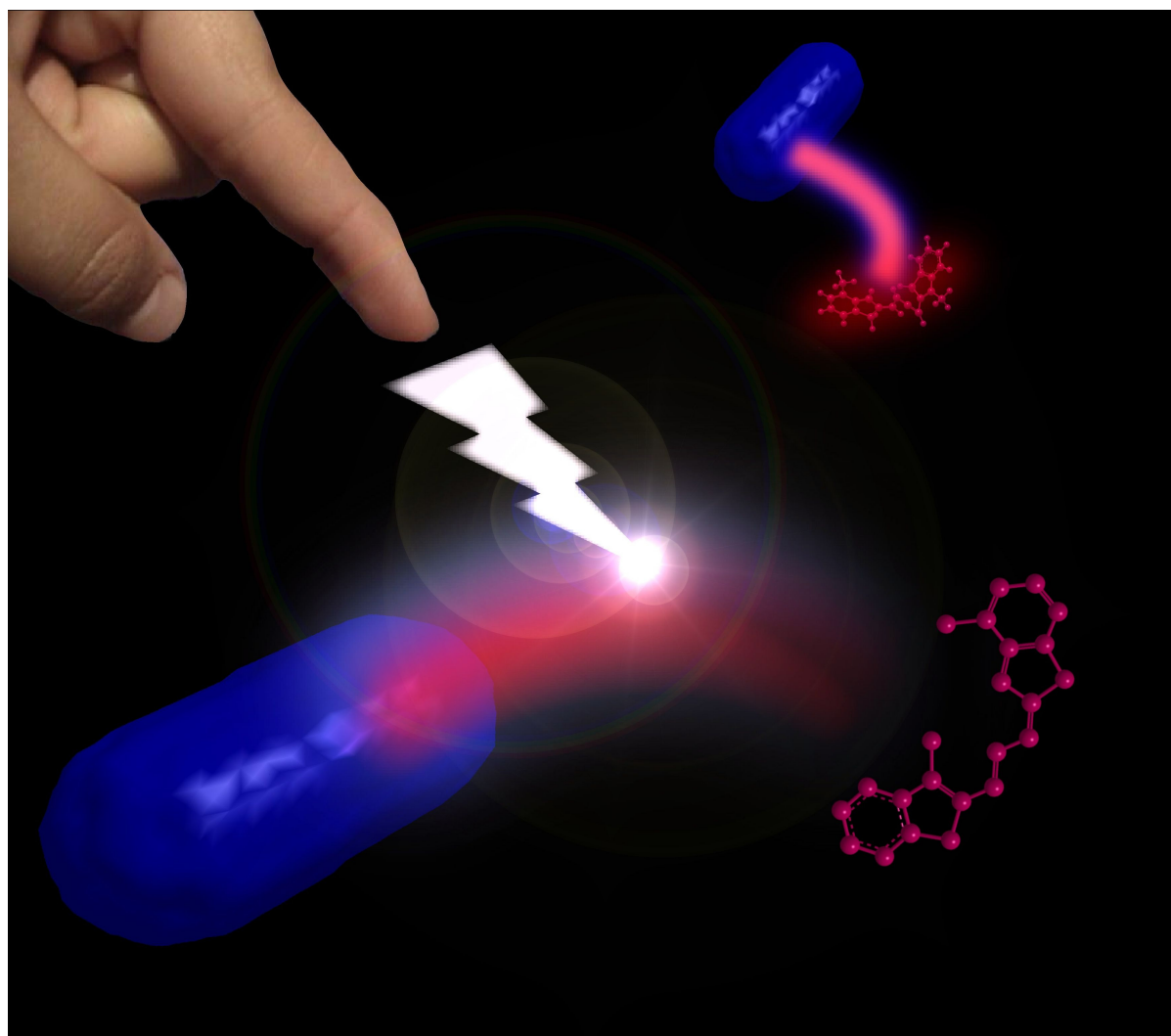


Klaus Becker

Kontrolle des Energietransfers in hybriden und π -konjugierten Systemen



München 2007

Kontrolle des Energietransfers in hybriden und π -konjugierten Systemen



Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Klaus Becker

aus Darmstadt

München, den 12.09.2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann
 2. Gutachter: Prof. Dr. Philip Tinnefeld
- Tag der mündlichen Prüfung: 18.01.2008

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

K. Becker, J. M. Lupton, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann
Electrical control of Förster energy transfer.
Nature Mat. 5, 777 (2006).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen
Efficient Intramolecular Energy Transfer in Single Endcapped Conjugated Polymer Molecules in the Absence of Appreciable Spectral Overlap.
J. Am. Chem. Soc. (Comm.), 128, 680 (2006).

K. Becker and J. M. Lupton
Efficient Light Harvesting in Dye-endcapped Conjugated Polymers Probed by Single Molecule Spectroscopy.
J. Am. Chem. Soc. 128, 6468-6479 (2006).

K. Becker and J. M. Lupton
Dual species emission from single polyfluorene molecules: signatures of stress-induced planarization of single polymer chains.
J. Am. Chem. Soc. (Comm.), 127, 7306 (2005).

K. Becker, P. G. Lagoudakis, G. Gaefke, S. Höger, J. M. Lupton
Exciton accumulation in π -conjugated wires encapsulated by light-harvesting macrocycles.
Angew. Chem. Int. Ed., 46, 3450-3455 (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. Q. Gao, U. Scherf
On-chain fluorenone defect emission from single polyfluorene molecules in the Absence of Intermolecular Interactions.
Adv. Funct. Mater., 16, 364 (2006).

D. Soujon, K. Becker, A. L. Rogach, J. Feldmann, H. Weller, D. V. Talapin, J. M. Lupton
Time resolved Förster energy transfer from individual semiconductor nanoantennae to single dye molecules.
J. Phys. Chem. C, 111, 11511 (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann
Photosynthese in neuem Licht.
Physik in unserer Zeit, 38, 7-8 (2007).

K. Becker, E. Da Como, J. Feldmann, F. Scheliga, E. Thorn Csányi, J. M. Lupton
How chromophore shape controls photophysical function in phenylene-vinylenes.
Manuskript liegt vor (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, S. Tretiak, J. Feldmann
Influence of Chromophore-Shape on the Electronic Properties of Phenylene-Vinylenes.
In Vorbereitung (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann
Disorder limited energy transfer in nanocrystal-DNA-dye aggregates.
In Vorbereitung (2007).

Weitere Veröffentlichungen

M. J. Walter, J. M. Lupton, K. Becker, J. Feldmann, G. Gaefke, S. Höger
Simultaneous Raman and fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer chains.
Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 137401 (2007).

E. Da Como, K. Becker, J. Feldmann, J. M. Lupton
How strain controls electronic linewidth in single beta-phase polyfluorene nanowires.
Nano Lett., online unter DOI: 10.1021/nl071207u (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, G. Gaefke, S. Höger, J. Feldmann
Control of persistence length in single templated conjugated polymer chains.
In Vorbereitung (2007).

T. Gensty, K. Becker, I. Fischer, W. Elsässer, C. Degen, P. Debernadi, G. P. Bava
Wave-Chaos in Real-World Surface-Emitting-Vertical-Cavity-Lasers.
Phys. Rev. Lett. 94, 233901 (2005)

K. Becker, I. Fischer, W. Elsässer
Spatio-Temporal Emission Dynamics of VCSELs: Modal Competition in the Turn-on Behavior.
Semiconductor Lasers and Laser Dynamics, Proceedings of SPIE, 5452, 452 (2004)

Eingeladene Vorträge

K. Becker

Single Molecule Spectroscopy of Polymeric Semiconductors.

Seminar of the Theoretical Chemical Physics Group, Los Alamos National Laboratory, USA.

K. Becker

Einzelmolekülspektroskopie an konjugierten Polymeren.

Seminar des Kekulé-Instituts für organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

Vorträge auf internationalen Konferenzen und Workshops im Rahmen dieser Arbeit

K. Becker

Bent Chromophores: from Optoelectronics to Forcesensors.

Workshop „Nano for Lifescience“, Riezlern, Österreich (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann

Electrical Control of Förster Energy Transfer.

MRS Spring Meeting, San Francisco, USA (2007).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann

Electrical Control of Förster Energy Transfer to a Single Molecule.

International Conference on Synthetic Metals (ICSM), Dublin, Irland (2006).

K. Becker, J. M. Lupton, U. Scherf

Unravelling structure-property relations in polyfluorene-based organic semiconductors using single molecule spectroscopy.

International Conference on Synthetic Metals (ICSM), Dublin, Irland (2006).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann

Unravelling the structural properties of polyfluorene based semiconductors using single molecule spectroscopy.

MRS Spring Meeting, San Francisco, USA (2006).

K. Becker, J. Lupton, J. Müller, A. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann

Electrical tuning of resonant energy transfer from semiconductor nanoantennae to single molecules.

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2006).

K. Becker

OLEDs: What Single Molecules Can Tell About Devices.

Workshop “Optoelectronics – from the drawing board to production line”, Riezlern, Österreich (2005).

K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, A. C. Grimsdale, K. Müllen

A single molecule study of intramolecular energy transfer in endcapped polyfluorenes.

DPG Frühjahrstagung, Berlin (2005).

Posterbeiträge zu internationalen Konferenzen und Workshops

M. J. Walter, J. M. Lupton, K. Becker, J. Feldmann, G. Gaefke, S. Höger
Simultaneous Raman and Fluorescence Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Chains.
MRS Spring Meeting, San Francisco, USA (2007)

K. Becker, J. M. Lupton, G. Gäfke, S. Höger, J. Feldmann
Efficient light harvesting in polymeric semiconductors.
CeNS Workshop at Venice International University, Venice, Italy (2006)

K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen
A Single Molecule Study of Intramolecular Energy Transfer In Endcapped Polyfluorenes.
Meeting of the Bunsen society, Frankfurt (2005)

K. Becker, J. M. Lupton, A. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann
Energy transfer excitation of single molecules using colloidal semiconductor nanoantennae.
DPG Spring Meeting, Berlin (2005)

K. Becker, J. M. Lupton, A. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. Feldmann
Energy transfer excitation of single molecules using colloidal semiconductor nanoantennae.
CeNS Workshop at Venice International University, Venice, Italy (2004)

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Kolloidale Halbleiter-Nanokristalle	5
2.1.1 Strukturelle Eigenschaften	6
2.1.2 Synthese	6
2.1.3 Elektronische und optische Eigenschaften	8
2.1.4 Quantenbeschränkter Starkeffekt	13
2.2 Elektronische Übergänge in Molekülen	15
2.3 π-konjugierte Systeme	19
2.3.1 Quantenchemische Beschreibung konjugierter Systeme	21
2.3.2 Optische und elektronische Eigenschaften konjugierter Polymere	23
2.4 Energietransfer	26
2.4.1 Förster-Energietransfer	27
2.4.2 Erweiterungen des Förster-Formalismus für ausgedehnte Systeme	29
2.4.3 Weitere Modelle des Energietransfers	31
3 Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	33
3.1 Einleitung zur Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	33
3.1.1 Herausforderungen der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	34
3.1.2 Merkmale und Stärken der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	34
3.2 Probenpräparation	36
3.2.1 Auswahl und Reinigung der Substrate	36
3.2.2 Präparation der Lösungen	37
3.2.3 Herstellung der Messproben	37
3.2.4 Probengeometrie für feldabhängige Messungen	38
3.3 Experimenteller Aufbau	38
3.3.1 Detektionseffizienz und spektrale Empfindlichkeit	41
3.4 Datenerfassung und -verarbeitung	42
3.4.1 Nachweis der Einzelmolekülemission	42
3.4.2 Spektroskopie der Emission einzelner Moleküle	44
3.4.3 Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	46
3.4.4 Zeitaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie	47
3.4.4.1 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen	47
3.4.4.2 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer mittels schnell schaltbarer Bildverstärker	49
4 Elektrische Kontrolle des Energietransfers	51
4.1 Energietransfer in einem hybriden Nanokristall/Farbstoff System	52
4.1.1 Materialien	52
4.1.2 Optische Eigenschaften der einzelnen Komponenten	53
4.1.3 Energietransfer im Ensemble	54
4.2 Energietransfer auf der Ebene einzelner Nanostäbchen und Farbstoffmoleküle	57
4.2.1 Nachweis des Energietransfers mittels Fluoreszenzmikroskopie	57
4.2.2 Zeitauflösung des Energietransfers im hybriden Nanokristall/Farbstoff-System	59
4.2.3 Nachweis der Energietransferanregung einzelner Farbstoffmoleküle	63
4.3 Elektrische Kontrolle des Energietransfers	67
4.3.1 Prinzip der elektrischen Kontrolle des Energietransfers	67

4.3.2	Elektrische Kontrolle des Energietransfers	70
4.3.3	Anwendungsperspektiven der Kontrolle des Energietransfers	74
4.4	Linienbreitenbegrenzter Energietransfer in energetisch ungeordneten Systemen	75
4.4.1	Konjugierung von Nanostäbchen und Farbstoffmolekülen mittels DNA-Brücken	77
4.4.2	Linienbreitenbegrenzter Energietransfer in Nanostäbchen/DNA/ Farbstoff-Konjugaten	81
4.5	Zusammenfassung	86
5	Energietransfer in konjugierten Polymeren	87
5.1	Struktur und optische Eigenschaften eines Copolymers mit Farbstoffakzeptoren	88
5.2	Energietransfer in einzelnen Copolymerkett	92
5.2.1	Nachweis des Energietransfers mittels Fluoreszenzmikroskopie	92
5.2.2	Dynamik des Energietransfers	94
5.2.3	Zeitauflösung des Energietransfers	96
5.3	Temperaturabhängigkeit des Energietransfers in einzelnen Copolymerkett	98
5.3.1	Tieftemperatur-Einzelmolekülspektren	98
5.3.2	Nachweis des Energietransfers bei tiefen Temperaturen	101
5.3.3	Thermische Aktivierung des Energietransfers: Linienbreitenbegrenzte Prozesse und Abweichungen vom Förster-Formalismus	104
5.3.3.1	Linienbreitenbegrenzte Migration einer Anregung entlang des Polymerrückgrats	105
5.3.3.2	Relaxation der Anregung zu den Farbstoffakzeptoren	110
5.4	Einfluss der Polymerkonformation auf den Energietransfer	115
5.4.1	Einfluss der Konformation einzelner Polymerketten auf den Energietransfer	115
5.4.2	Einfluss der Chromophorkonformation auf den Energietransfer	118
5.4.2.1	Einfluss der Kettenplanarisierung auf die Emissionseigenschaften von Polyfluoren	118
5.4.2.2	Einfluss der Biegung eines Phenyl-Vinyl-Chromophors auf seine Emissionseigenschaften	121
5.5	Energietransfer zu einzelnen oxidativen Defekten	129
5.6	Lichtsammeeigenschaften konjugierter Polymere	134
5.7	Zusammenfassung	139
6	Zusammenfassung und Ausblick	141
7	Literaturverzeichnis	145
8	Danksagung	163

Kurzfassung

Energietransferprozesse spielen eine Schlüsselrolle bei der Photosynthese, als Längenmaßstab auf der Nanometerskala zur Untersuchung von Biomolekülen, sowie in technologischen Anwendungen wie organischen Leuchtdioden oder Solarzellen. In der vorliegenden Arbeit werden Ansätze verfolgt, den Energietransfer in hybriden Systemen und in π -konjugierten Polymeren zu kontrollieren. Aufgrund der kurzen Reichweite der resonanten Dipol-Dipol-Kopplung von wenigen Nanometern findet ein Anregungstransfer typischerweise zwischen einzelnen Emitttern statt. Daher kommen Methoden der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie zum Einsatz. So wird die inhomogene Verbreiterung des Ensembles überwunden, was einen tiefen Einblick in die grundlegenden Mechanismen des Energietransfers und seiner Unordnungsphänomene erlaubt.

Es wird ein hybrides Modellsystem des Energietransfers aus stäbchenförmigen CdSe/CdS Nanokristallen und organischen Farbstoffmolekülen vorgestellt. Dieses erzielt eine neuartige funktionale Eigenschaft, die die einzelnen Komponenten nicht aufweisen: Aufgrund des quantenbeschränkten Starkeffekts der Nanokristalle kann der spektrale Überlapp der Nanokristallemission mit der Farbstoffabsorption auf der Ebene einzelner Emitter elektrisch manipuliert werden. Dies erlaubt die elektrische Kontrolle des Energietransfers und damit der Emission eines einzelnen Farbstoffmoleküls. So wird ein elektrooptischer Schalter auf molekularer Ebene realisiert. Zudem verspricht die hohe Empfindlichkeit des Hybrids für elektrische Felder Einsatzmöglichkeiten als Feldsensoren auf der Nanometerskala, zum Beispiel in organischen Bauelementen oder Zellmembranen. Der große Absorptionsquerschnitt der Nanokristalle, die als eine Art Nanoantennen fungieren, erlaubt eine effiziente Energietransferanregung einzelner Farbstoffmoleküle. Die Analyse des Energietransfers auf der Ebene einzelner Emitter zeigt große individuelle und zeitliche Fluktuationen auf. Eine temperaturabhängige Messung der Transfereffizienz in Nanokristall-Farbstoff-Konjugaten, bei denen einzelne Farbstoffmoleküle mit DNA-Brücken an individuelle Nanokristalle gebunden sind, zeigt die Limitierung des Energietransfers durch die energetische Unordnung des Ensembles auf. So kann ein Energietransfer trotz vorhandenen spektralen Überlapps im Ensemble ineffizient ausfallen. Diese Unordnungsphänomene haben wichtige Implikationen für den Einsatz des Energietransfers als Längenmaßstab auf der Nanometerskala.

Der intramolekulare Energietransfer in konjugierten Polymeren ist durch den spektralen Überlapp der individuellen Linienbreiten der Chromophore und damit durch die energetische Unordnung ihrer Übergangsenergien limitiert. Dies demonstrieren spektral-, zeit- und polarisationsaufgelöste Messungen der Einzelmolekülfluoreszenz eines Donator-Akzeptor-Copolymers zusammen mit einer Monte-Carlo-Simulation. Es wird gezeigt, dass die Ketten- und Chromophorkonformationen das Maß der energetischen Unordnung bestimmen und darüber den Energietransfer kontrollieren. So wird erstmals der starke Einfluss von Biegungen und Torsionen von Chromophoren auf ihre photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften demonstriert und mit quantenchemischen Rechnungen untermauert. Damit erscheint ein Einsatz konjugierter Systeme als Kraftsensoren auf der Nanometerskala sinnvoll. Ein Kernergebnis ist der Einfluss der räumlichen Konformation konjugierter Polymere auf ihre Photostabilität. Die Energietransfereffizienz schwankt von Kette zu Kette und fluktuiert zeitlich. Ein überraschend effizienter Energietransfer in kovalent gebundenen Donator-Akzeptor-Komplexen bei minimalem spektralen Überlapp von Donatoremission und Akzeptorabsorption wird aufgezeigt. All dies hat wichtige Implikationen für mikroskopische Modelle des Energietransfers. Die Rolle einzelner oxidativer Defekte wird dargestellt. Anhand nichtlinearer Exziton-Exziton-Wechselwirkungen wird gezeigt, dass die ausgeprägten Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere zur Akkumulation von Anregungen genutzt werden können.

Eine gezielte Kontrolle des Energietransfers in hybriden und konjugierten Systemen verspricht neben der Optimierung optoelektronischer organischer Bauelemente eine Vielzahl von Anwendungsperspektiven nanomolekularer Systeme in der Optoelektronik und den Nanowissenschaften.

1 Einleitung

Der Transfer von Anregungsenergie ist der Schlüsselprozess der Photosynthese⁷⁻⁹ und damit Grundlage allen Lebens. Hierbei dienen ausgedehnte Lichtsammelkomplexe einer effizienten Absorption von Photonen. Die Anregungsenergie wird dann via Energietransfer zu einem Reaktionszentrum transportiert und löst dort die Umwandlung von Kohlendioxid und Wasser zu Zucker und Sauerstoff aus⁷. Zudem spielen Energietransferprozesse in den Nanowissenschaften und den Lebenswissenschaften eine entscheidende Rolle: So erlaubt die starke Abstandsabhängigkeit des Energietransfers Untersuchungen der Struktur von Biomolekülen und deren Faltungsdynamik¹⁰⁻¹⁴. Weiterhin wird eine Realisierung von hochempfindlichen Biosensoren¹⁵⁻¹⁸ und Chemosensoren möglich^{18,19}. Nicht zuletzt ist der Energietransfer ein Schlüsselprozess in optoelektronischen Bauelementen wie organischen Leuchtdioden²⁰⁻²⁶, Lasern²⁷ oder Solarzellen²⁸⁻³⁰ und damit von technologischem Interesse. In dieser Arbeit erlaubt die Fluoreszenzspektroskopie einzelner Emitter Unordnungsphänomene des Energietransfers aufzudecken, die im Ensemble verborgen bleiben. Eine gezielte Kontrolle des Energietransfers verspricht neben der Optimierung optoelektronischer Strukturen die Realisierung neuartiger photonischer Bauelemente und Sensoren auf der Nanometerskala.

Die hoch interdisziplinären Nanowissenschaften werden als zukunftsweisende Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet³¹. Die Nanotechnologie strebt die Herstellung funktionaler Bauelemente auf der Nanometerskala an. Hier haben kolloidale Halbleiter-Nanokristalle (Quantenpunkte)^{32,33} ein großes Anwendungspotential. Ihre photophysikalischen Eigenschaften werden entscheidend durch Zusammensetzung, Größe und Form bestimmt^{32,33}. Kolloidale Nanokristalle liegen in Lösung vor³². Dies erlaubt neben einer einfachen Synthese ihre leichte Prozessierbarkeit^{6,32-35} und ermöglicht eine variable chemische Funktionalisierung der Partikeloberfläche^{19,33,36-42}. Im Vergleich zu organischen Farbstoffen weisen Halbleiter-Nanopartikel eine höhere Photostabilität und einen größeren Absorptionsquerschnitt auf^{6,32,33,43}. Damit eröffnen sich zahlreiche Anwendungsfelder wie der Einsatz als optische Marker^{36,44,45} oder Sensoren^{19,39,46,47} in der Biologie, als Lichtsammler für photonische Anwendungen⁴⁸⁻⁵⁴ und der Einsatz in Leuchtdioden⁵⁵, Lasern⁵⁶ und Photovoltaikzellen⁵⁷. Die Synthese kolloidaler Halbleiter-Nanopartikel erlaubt ein hohes Maß an Kontrolle bezüglich ihrer Form und damit ihrer photophysikalischen Eigenschaften^{6,35}. So kommen hier erstmals elongierte Nanokristalle (Nanostäbchen) als Donatoren in einem

Energietransfersystem zum Einsatz. Sie weisen neben einem außerordentlich hohen Absorptionsquerschnitt⁶ einen ausgeprägten quantenbeschränkten Starkeffekt auf^{1,5}. Dieser erlaubt die Manipulation ihrer Emissionswellenlänge und öffnet damit die Tür zur elektrischen Kontrolle des Energietransfers.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden solche halbleitenden Nanostäbchen zusammen mit organischen Farbstoffmolekülen zu einem hybriden Modellsystem des Energietransfers kombiniert. Dadurch wird eine neuartige funktionale Eigenschaft erzielt, die die Einzelkomponenten nicht aufweisen: Aufgrund des quantenbeschränkten Starkeffekts ist es möglich, den für den Energietransfer notwendigen spektralen Überlapp der Donatoremission der Nanokristalle mit der Akzeptorabsorption des Farbstoffs elektrisch zu manipulieren. So kann der Energietransfer und damit die Emission eines einzelnen Moleküls gezielt kontrolliert werden. Dies erlaubt ein Verschmelzen der Elektronik und der Optik zum Feld der Optoelektronik auf der Nanometerskala. Somit sind elektrisch schaltbare Einzelphotonenquellen denkbar. Auch der Einsatz als hochlokale Sensoren für elektrische Felder in optoelektronischen Bauelementen und biologischen Zellmembranen ist vielversprechend. Die bisher verwendeten spannungsabhängigen Farbstoffe zeigen hierbei einen wesentlich geringeren Effekt⁵⁸. Die Nanokristalle dienen aufgrund ihres hohen Absorptionsquerschnitts als Nanoantennen, die analog zu den Lichtsammelkomplexen der Photosynthese ein Auffangen von Licht und damit eine effiziente Anregung einzelner Farbstoffmoleküle ermöglichen. Dies stellt eine Kopplung der ausgedehnten Wannier-Exzitonen halbleitender Nanokristalle an Frenkel-Exzitonen in organischen Systemen dar. Die Analyse des Energietransfers einzelner Emitter zeigt mit großen individuellen und zeitlichen Fluktuationen Unordnungsphänomene auf, die im Ensemble verborgen bleiben. Eine Konjugierung der Nanokristalle mit einzelnen Farbstoffmolekülen mittels DNA-Brücken wird demonstriert. Damit wird gezeigt, dass der Energietransfer durch die energetische Unordnung des Ensembles limitiert ist. So kann ein Energietransfer trotz vorhandenen spektralen Überlapps im Ensemble ineffizient ausfallen. Diese Unordnungsphänomene haben wichtige Implikationen für den Einsatz des Energietransfers als Längenmaßstab.

Die Entdeckung der Elektrolumineszenz π -konjugierter Polymere 1990 von Burroughes et al.⁵⁹ startete ein enormes Interesse an diesen makromolekularen Systemen. Die grundlegende Bedeutung konjugierter Polymere wurde durch den Nobelpreis für Chemie im Jahre 2000 für die Entdeckung und Entwicklung leitender Polymere an A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und

H. Shirakawa unterstrichen. So vereinen konjugierte Polymere außergewöhnliche optische und elektrische Eigenschaften, wie man sie von anorganischen Halbleitern kennt, mit mechanischen Charakteristika von Plastik. Diese „Plastik-Elektronik“ eröffnet vielfältige technologische Möglichkeiten, die zum Teil schon realisiert sind, und in Zukunft durch die kommerzielle Verbreitung in Form von innovativen Produkten unser Leben bereichern werden. So sind großflächige, dünne, vor allem aber flexible und rollbare Bildschirme und Beleuchtungen denkbar^{20,24-26}. Weiter haben konjugierte Polymere ein hohes Anwendungspotential in organischen Solarzellen²⁸⁻³⁰, Feldeffekttransistoren^{60,61} und chemischen Sensoren⁶². Die zunehmende Anwendung konjugierter Polymere in Displays und organischen Leuchtdioden kann aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass organische Systeme anfällig gegenüber Degradationen durch (Photo-) Oxidation sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals die räumliche Konformation einer Polymerkette als Schlüsselfaktor der Stabilität gegenüber einer Photooxidation identifiziert.

Konjugierte Polymere bestehen aus einer linearen Aneinanderreihung von Chromophoren. Diese Chromophore sind die grundlegenden spektroskopischen Einheiten konjugierter Polymere, auf denen letztlich die Rekombination von Anregungen und damit die Lichtemission stattfindet. Der Energietransfer ist der zentrale Wechselwirkungsmechanismus zwischen den Chromophoren und beeinflusst die optischen Eigenschaften entscheidend⁶³⁻⁸². So kann ein Anregungstransfer zu Farbstoffakzeptoren zu einer Erhöhung der Gesamtquantenausbeute⁸³ führen und erlaubt eine Kontrolle der Emissionsfarbe^{63,70,73,81,84}. Ein Energietransfer zu Defekten^{76,85-89} reduziert dagegen die Quanteneffizienz konjugierter Polymere^{69,85,88,90,91}. Die Morphologie von Filmen konjugierter Polymere hat einen großen Einfluss auf die Effizienz des Energietransfers und bestimmt so zu einem großen Teil ihre optischen Eigenschaften^{89,92-99}. Die Frage, ob auch die Konformation der individuellen Chromophore einen Einfluss auf den Anregungstransport hat, wurde bisher nicht beantwortet. Hier setzt die vorliegende Arbeit an.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der intramolekulare Energietransfer in einem Donator-Akzeptor-Copolymer und einem Modellpolymer mit oxidativen Defekten auf der Ebene einzelner Polymerketten untersucht. Dies liefert einen tieferen Einblick in Unordnungsphänomene und die grundlegenden Mechanismen des Anregungstransports. Ein überraschend effizienter Energietransfer in kovalent gebundenen Donator-Akzeptor-Komplexen bei minimalem spektralen Überlapp von Donatoremission und

Akzeptorabsorption wird aufgezeigt. Dieser lässt sich nicht im Rahmen der Förster-Theorie des Energietransfers beschreiben. Diese Beobachtungen können einen wichtigen Beitrag zur mikroskopischen Beschreibung des Energietransfers in konjugierten Polymeren liefern. Es wird demonstriert, dass die ausgeprägten Lichtsammeleigenschaften von konjugierten Polymeren zur Akkumulation von Anregungen genutzt werden können. Experimentell und mittels einer Monte-Carlo-Simulation wird gezeigt, dass der Anregungstransport entlang des Polymerrückgrats durch energetische Unordnung limitiert ist. Als Hauptursache der energetischen Unordnung werden die Ketten- und Chromophor-Konformationen identifiziert. Es wird erstmals der Einfluss von Biegungen und Torsionen von Chromophoren verschiedener Polymersysteme auf ihre photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften demonstriert und mit quantenchemischen Rechnungen untermauert. Die Morphologie konjugierter Polymere auf der Ebene der gesamten Kette wie auch auf der Ebene der individuellen Chromophore kontrolliert damit die Effizienz des Energietransfers und ihre Photostabilität.

In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen kolloidaler Nanokristalle und konjugierter Polymere vorgestellt. Weiter wird die Theorie des Energietransfers dargestellt. Kapitel 3 befasst sich mit den experimentellen Methoden der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie. In Kapitel 4 wird nach einer Charakterisierung des Energietransfers von einzelnen halbleitenden Nanokristallen zu organischen Farbstoffmolekülen seine elektrische Kontrolle beschrieben. Eine Konjugierung der Nanokristalle mit einzelnen Farbstoffmolekülen mittels DNA-Brücken erlaubt die temperaturabhängige Charakterisierung des Energietransfers definierter Donator-Akzeptor-Komplexe im Ensemble. Kapitel 5 beschreibt den intramolekularen Energietransfer in konjugierten Polymeren auf der Ebene einzelner Polymerketten. Der Einfluss der räumlichen Polymerkonformation auf die energetische Unordnung und damit den Energietransfer wird ausführlich diskutiert.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die relevanten theoretischen Aspekte zur Kontrolle des Energietransfers vorgestellt. Dabei werden zunächst die physikalischen Grundlagen der verwendeten kolloidalen Halbleiter-Nanokristalle und π -konjugierten Polymere erläutert. Dem folgt eine Beschreibung der Theorie des Energietransfers.

Der erste Abschnitt beschreibt neben den strukturellen Eigenschaften und der Synthese kolloidaler Halbleiter-Nanokristalle ihre elektronischen und optischen Eigenschaften. Der Einfluss elektrischer Felder auf die Emission der Nanokristalle wird im Rahmen des quantenbeschränkten Starkeffekts erläutert. Des Weiteren werden die elektronischen Übergänge in Molekülen beschrieben, welche ihre Absorption und Fluoreszenz bestimmen. Die elektronischen und optischen Eigenschaften π -konjugierter Systeme mit delokalisierten Elektronensystemen werden erläutert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf konjugierten Polymeren. Der letzte Abschnitt dient einer Beschreibung der Grundlagen von Energietransferprozessen. Es wird zunächst die Förster-Theorie vorgestellt. Das Kapitel schließt mit der Erläuterung von Erweiterungen der Förster-Theorie und anderen Mechanismen des Energietransfers, welche für räumlich ausgedehnte Donatoren bzw. Akzeptoren und für stark gekoppelte Komplexe notwendig sind.

2.1 Kolloidale Halbleiter-Nanokristalle

Halbleitende Nanokristalle (Quantenpunkte) bestehen typischerweise aus tausenden von Atomen. Damit befinden sie sich im Regime zwischen Molekül und ausgedehntem Festkörper, wodurch ihre photophysikalischen Eigenschaften durch Zusammensetzung, Größe und Form bestimmt werden^{32,33}. Während epitaktisch gewachsene Quantenpunkte in einer kristallinen Umgebung eingebettet sind¹⁰⁰, liegen kolloidale Nanokristalle in Lösung vor³². Dadurch wird neben der relativ einfachen Synthese auch eine leichte Prozessierbarkeit möglich^{6,32-35}, welche die variable chemische Funktionalisierung der Partikeloberfläche einschließt^{19,33,36-39}. Aufgrund der geringen Größe der Nanokristalle, welche meist kleiner als der Bohrradius eines Exzitons im Halbleiterkristall ist, ist die Zustandsdichte der Elektronen und Löcher diskret¹⁰¹. Daraus resultiert die Umschreibung halbleitender Nanokristalle als *künstliche Atome*, deren elektronische Niveaus durch Größe und Form während der Synthese präzise eingestellt werden können^{6,102}.

2.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Die in dieser Arbeit verwendeten elongierten Nanokristalle bestehen aus einem Cadmiumselenid-Kern (CdSe), welcher von einer Cadmiumsulfid-Schale (CdS) umgeben ist. Die Bandlücken makroskopischer Kristalle dieser Halbleiter betragen für CdSe 1,74 eV und für CdS 2,42 eV¹⁰³. Bei diesen heterogenen II-VI Verbindungen handelt es sich um direkte Halbleiter, welche aus einem Übergangsmetall der Nebengruppe IIB und einem Chalkogen der Hauptgruppe VI aufgebaut sind.

Abhängig von äußeren Parametern wie Temperatur und Druck können makroskopische CdSe- und CdS-Kristalle in einer hexagonalen Wurtzit-, einer kubischen Zinkblende- oder einer kubischen Natriumchlorid-Struktur vorliegen. Die Kristallstruktur der Nanokristalle kann zudem durch die Syntheseparameter beeinflusst werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Nanokristalle liegen in der Wurtzit-Struktur vor. Diese ist in

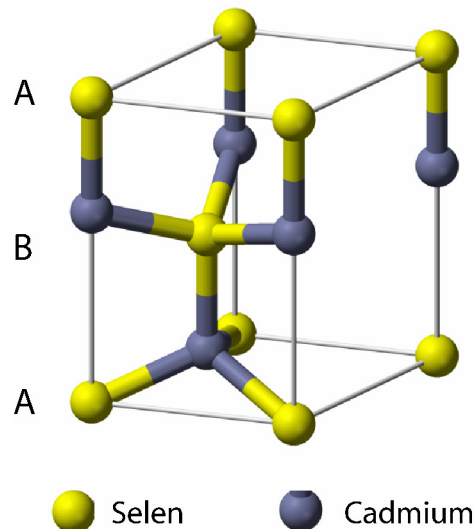


Abb. 2.1: Rhomboedrische Einheitszelle der Wurtzit-Struktur von CdSe.

Abbildung 2.1 dargestellt. Man erkennt die tetraedrische Anordnung der Atome, die aus der Koordinationszahl der Ionen von vier folgt. Das Anionengitter der Se^{2-} Ionen besteht aus einer hexagonal gepackten Schicht, welche einer einfachen ABAB-Abfolge entspricht.

2.1.2 Synthese

Die Herausforderung bei der Herstellung von halbleitenden Nanokristallen ergibt sich durch die Forderung möglichst defektfreier Einkristall-Strukturen mit genau definierter Form und Größe. Dabei gibt es neben sogenannten *Top-Down-Ansätzen*, bei denen makroskopische Kristalle auf der Nanometerskala strukturiert werden, im Wesentlichen zwei unterschiedliche Verfahren: Zum einen kann durch ein epitaktisches Aufdampfen von Halbleitermaterialien unterschiedlicher Gitterkonstanten aufgrund der entstehenden mechanischen Verspannungen ein inselartiges Wachstum von weiteren Monolagen hervorgerufen werden. Bedeckt man daraufhin diese Strukturen mit einem Halbleitermaterial größerer Bandlücke, erhält man räumlich und energetisch hoch definierte Quantenpunkte.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kolloidalen Halbleiter-Nanokristalle wurden in einem nasschemischen Verfahren hergestellt. Der Vorteil einer nasschemischen Partikelsynthese liegt vor allem in der guten Prozessierbarkeit der entstehenden Nanokristalle^{32,33}. Generell kann die Synthese in eine Nuklidbildung mit anschließendem Wachstum der Nuklide untergliedert werden¹⁰⁴. Im ersten Schritt werden die Vorkomponenten (*engl. precursors*), hier Cadmiumdimethyl und Trioctylphosphinselen, in eine über 300°C heiße Lösung aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Hexadecylamin injiziert. Dabei bilden sich Cadmium- und Selen-Monomere, aus denen wiederum Kristallisationskeime entstehen. Ein Abkühlen der Lösung unterbindet weitere Nuklidbildung. Im zweiten Schritt wachsen die Kristalle bei einer etwas niedrigeren Temperatur von etwa 280°C, bis der gewünschte Kristalldurchmesser erreicht ist. Hierbei ist das Wachstum durch eine Ostwaldreifung gekennzeichnet, bei der große Partikel aufgrund ihrer geringeren Oberflächenenergie auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen¹⁰⁵. Die Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln und Oberflächenstabilisatoren, welche eine Agglomeration der Kristalle verhindern, ist hierbei von entscheidender Bedeutung.^{35,102}

Tauscht man im zweiten Syntheseschritt die für das Kristallwachstum zur Verfügung stehenden Monomere aus, ist es möglich, heterogen strukturierte Nanokristalle herzustellen. Im einfachsten Fall erhält man Kern-Schale-Kristalle (*engl. core-shell*), deren Kerne von einer 1-2 Monolagen dicken Schale mit höherer Bandlücke umgeben sind^{6,40,106}. Auch die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel weisen mit einer CdS-Schale umgebene CdSe-Kerne auf⁶. Die zusätzliche Energiebarriere des umgebenden Halbleitermaterials beschränkt optische Anregungen auf den Kern und führt wegen der Reduzierung von Oberflächendefekten (*engl. dangling bonds*) zu einer Erhöhung der Quantenausbeute der Nanopartikel^{35,107}. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung eines solchen CdSe/CdS Kern-Schale Nanokristalls, welcher mittels organischer TOPO-Liganden stabilisiert ist.

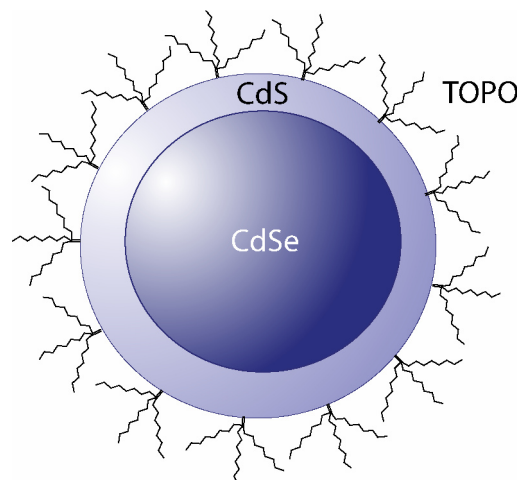


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau eines sphärischen CdSe/CdS Kern-Schale Nanokristalls mit Trioctylphosphinoxid-(TOPO-) Liganden.

Nutzt man die unterschiedlichen Bindungsaffinitäten der Cd^{2+} bzw. Se^{2-} Monomere an die einzelnen Kristallfacetten aus, können

durch geschickte Einstellung der Syntheseparameter neben sphärischen auch stäbchenförmige Nanokristalle synthetisiert werden^{6,35}. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanostäbchen wurden von Dr. Dmitri V. Talapin in der Arbeitsgruppe von Prof. Horst Weller synthetisiert⁶. Hierbei fungiert ein sphärischer CdSe-Kristall mit einem Durchmesser von etwa 4 nm als Ausgangspunkt, auf den eine elongierte CdS-Schale aufgewachsen wird, was zu einer Gesamtlänge von 16 nm führt. Für eine Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Nanostäbchen mittels Elektronentransmissionsmikroskopaufnahmen wird auf Kapitel 4.1 verwiesen.

2.1.3 Elektronische und optische Eigenschaften

Während die Elektronen in makroskopischen Halbleiterkristallen kontinuierliche Energiewerte in Form von Bändern besetzen können, führt die räumliche Beschränkung einer Anregung im Nanokristall zu diskreten Energieniveaus. Damit hängen die optischen Eigenschaften kolloidaler Halbleiter-Nanokristalle ganz entscheidend von ihrer Größe und Form ab^{6,32,33,35,102}. Dies soll im Folgenden erläutert werden.

Bandstruktur des makroskopischen Halbleiterkristalls

Eine einfache Beschreibung der elektronischen Niveaus in makroskopisch ausgedehnten Halbleiterkristallen erhält man aus dem Modell *quasifreier Elektronen*¹⁰³. Hierbei vernachlässigt man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und betrachtet neben ihrer kinetischen Energie nur das periodische Potential der Gitteratome. Dieses Potential $V(x)$ lässt sich durch die folgende Form beschreiben, wobei a die Gitterkonstante ist:

$$V(x+a) = V(x) \quad (2.1)$$

Hiermit ergibt sich aus der Lösung der Schrödingergleichung für die Wellenfunktionen $\Psi_k(x)$ der Elektronen:

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.2)$$

$$\text{mit } u_k(x+a) = u_k(x) \quad (2.3)$$

Dies entspricht ebenen Wellen, welche mit dem gitterperiodischen Faktor $u_k(x)$ moduliert sind. Diese Wellen werden auch Blochwellen genannt. Aufgrund ihrer Periodizität genügt es, Wellenzahlen k im Bereich von $-\pi/a$ bis $+\pi/a$ zu betrachten (1. Brillouin-Zone). Am Rand dieser Brillouin-Zone sind die Zustände der Schrödingergleichung entartet und lassen sich durch eine Überlagerung der Wellenfunktionen $\psi_{\pi/a}$ und $\psi_{-\pi/a}$ beschreiben, womit man zwei ortsfeste (stehende) Wellenfunktionen erhält:

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= \Psi_{\pi/a} + \Psi_{-\pi/a} \\ \Psi_- &= \Psi_{\pi/a} - \Psi_{-\pi/a}\end{aligned}\quad (2.4)$$

Diese Wellenfunktionen haben ihre Bäuche entweder am Ort der Atomrümpfe oder genau dazwischen. Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen führt dies zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Gesamtenergie und damit zu einer *Energielücke*. Diese charakteristische Energielücke trennt kontinuierliche Energiebänder voneinander. Das energetisch höchste, besetzte Band wird *Valenzband* genannt, das darauf folgende, bei intrinsischen Halbleitern für $T=0$ K unbesetzte Band, wird *Leitungsband* genannt.

Der Einfluss des Gitterpotentials auf die Bewegung der Elektronen lässt sich mit dem Konzept der *effektiven Masse* m^* einführen. Hierbei gilt in Analogie zum freien Elektron für die Energie $E(k)$ eines Elektrons im Gitterpotential:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k)} \quad (2.5)$$

Unter Kenntnis der Bandstruktur kann die effektive Masse des Elektrons (bzw. des Lochs) abgeleitet werden:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (2.6)$$

Damit ist die effektive Masse antiproportional zur Krümmung der Energiebänder. Für die effektive Masse von Elektronen (Löchern) in CdSe ergibt sich $m_e^* = 0,13 m_0$ ($m_h^* = 0,45 m_0$), wobei m_0 die Masse eines freien Elektrons ist.

Exzitonen im makroskopischen Halbleiterkristall

Im letzten Abschnitt wurden die Elektronen als freie Teilchen angesehen, die nur der Wechselwirkung mit dem periodischen Gitterpotential der Atomrümpfe unterliegen. Wird ein Elektron infolge einer optischen Anregung vom Valenzband in das Leitungsband angehoben, hinterlässt es ein Loch (Defektelektron). Da das Elektron und das Loch durch die Coulombanziehung miteinander wechselwirken, kann ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, ein *Exziton*, entstehen¹⁰³. Die Energie E_{Exz} eines solchen Exzitons lässt sich analog zum Wasserstoffatom berechnen, wobei die effektiven Massen von Elektron und Loch sowie die Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Halbleitermaterials einfließen:

$$E_{Exz} = E_G - 13,6 eV \frac{\mu^*}{\mu_H} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{1}{n^2} + E_{kin} \quad (2.7)$$

$$\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.8)$$

Hierbei entspricht E_G der Bandlücke des Halbleitermaterials, 13,6 eV ist die Rydberg-Energie des Wasserstoffatoms, μ^* ist die reduzierte effektive Masse von Elektron und Loch, μ_H die reduzierte effektive Masse der Wasserstoffatoms, ε_r die Dielektrizitätszahl des Mediums, n die Hauptquantenzahl analog zum Wasserstoffatom und E_{kin} die kinetische Energie des Exzitons. Die Energie des Exzitons ist demnach aufgrund der Coulombwechselwirkung gegenüber der eines ungebundenen Elektron-Loch-Paars erniedrigt. Für CdSe beträgt die Exzitonbindungsenergie 16 meV, der Bohrradius der Exzitons liegt bei 4,9 nm.

Starke Beschränkung der Exzitonen im Halbleiter-Nanokristall

Im letzten Abschnitt wurde das Exziton im Halbleiterkristall als frei beweglich angenommen. Hier nimmt die Zustandsdichte mit zunehmender Energie kontinuierlich zu. Schränkt man nun durch Verkleinerung des Kristalls die Bewegung des Exzitons ein, sind nur noch diskrete Impuls- bzw. Energiewerte möglich. Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Beschränkung wird relevant, wenn die Größe des Nanokristalls der Größe des Exzitons entspricht oder darunter liegt. In diesem Fall spricht man von einer *starken Beschränkung* (engl. *strong confinement*) des Exzitons. Dies ist bei typischen Nanokristall-Durchmessern von etwa 2-5 nm der Fall. Aufgrund der starken Beschränkung liegen diskrete Energieniveaus vor, die den Vergleich von Halbleiter-Nanokristallen mit *künstlichen Atomen* sinnvoll erscheinen lassen. Damit stellen Nanokristalle den Übergang zwischen makroskopischen Halbleiterkristallen und Molekülen, wie sie in den Kapiteln 2.2 und 2.3 beschrieben werden, dar. Dies ist in Abbildung 2.4 schematisch illustriert.

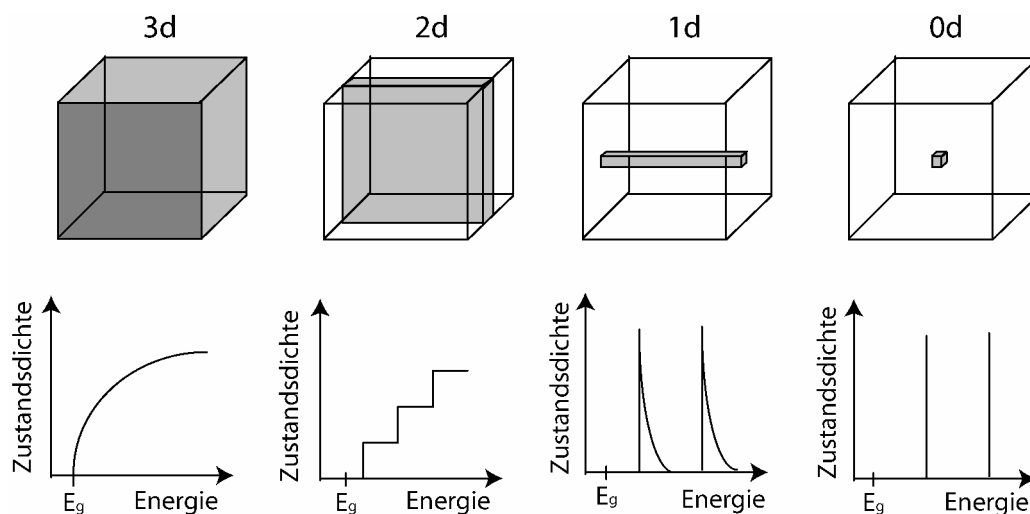


Abb. 2.3: Zustandsdichten für Ladungsträger mit unterschiedlicher räumlicher Beschränkung.

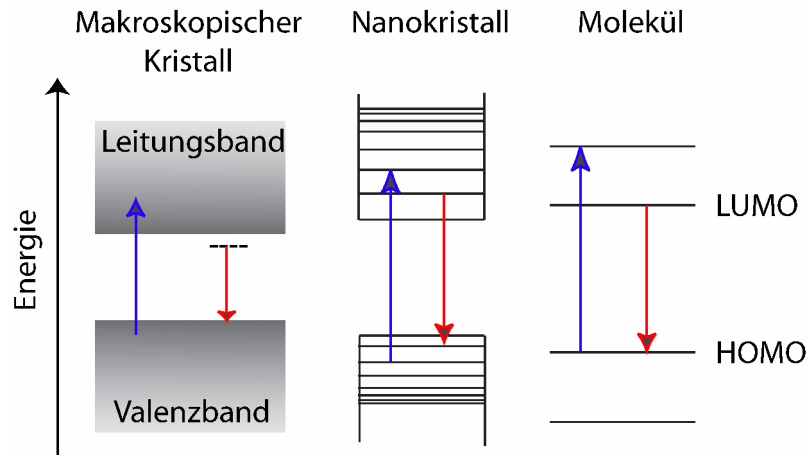


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Energieniveaus im Übergang vom makroskopischen Kristall über einen halbleitenden Nanokristall hin zu einem Molekül. Hierbei bezeichnet HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) das höchste besetzte Molekülorbital und LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) das niedrigste unbesetzte Molekülorbital. Für den makroskopischen Kristall ist die Emission von einem exzitonischen Niveau dargestellt. Die optische Übergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Die Quantisierungsenergie, die aus der räumlichen Einschränkung des Exzitons im Nanokristall folgt, hängt stark von der Größe des Kristalls ab. Die Gesamtenergie E des Grundzustandes des Exzitons ergibt sich aus der Bandlückenenergie E_G , der Quantisierungsenergie und der Coulombenergie nach¹⁰⁸:

$$E = E_G + \frac{\hbar^2 \chi_{10}^2}{2\mu^* a^2} - k_{Coulomb} \frac{e^2}{\epsilon_r a} \quad (2.9)$$

Hierbei entspricht χ_{10} der ersten Nullstelle der sphärischen Besselfunktion, μ^* der reduzierten effektiven Masse des Exzitons, e der Elementarladung und a dem Radius eines sphärischen Nanopartikels. Der Wert $k_{Coulomb}$ beschreibt die Stärke der Coulombwechselwirkung von Elektron und Loch und kann numerisch mittels einer Variationsrechnung bestimmt werden. Die starke räumliche Beschränkung des Exzitons vergrößert seine (negative) Coulombenergie. Dieser Effekt wird aber von der Quantisierungsenergie überkompensiert, sodass die Gesamtenergie des Exzitons mit kleiner werdendem Partikelradius zunimmt. Da die Größe der Nanokristalle wiederum leicht bei der Synthese eingestellt werden kann, ist eine Variation der Emissionsenergie halbleitender

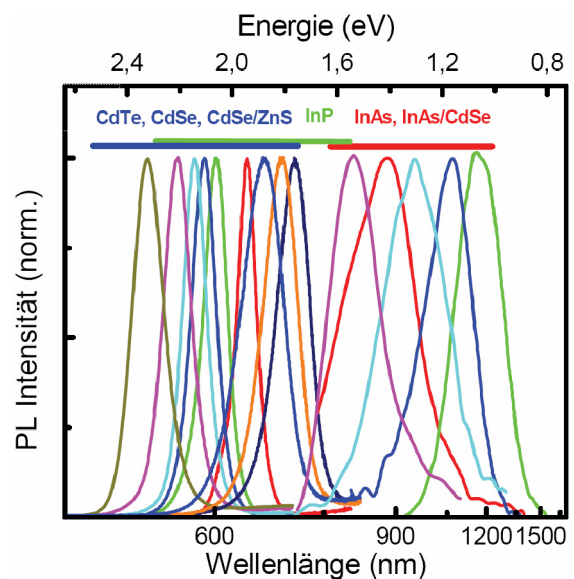


Abb. 2.5: Typische Fluoreszenzspektren halbleitender Nanokristalle verschiedener Größe und chemischer Zusammensetzung¹.

Nanopartikel über das gesamte sichtbare Spektrum bis hin zum nahen Infrarot-Bereich möglich. Dies ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

Bandschema und Wellenfunktion halbleitender Nanokristalle

Abbildung 2.6 zeigt das Bandschema für sphärische Nanokristalle und die in dieser Arbeit verwendeten elongierten Nanostäbchen, sowie eine qualitative Darstellung der Exziton-Wellenfunktionen. Die Ableitung des Bandschemas durch Vergleich der strahlenden Raten von Nanostäbchen mit unterschiedlichem Aspektverhältnis und die Berechnung der Wellenfunktionen mittels finiter Elemente wurden von Dr. Josef Müller durchgeführt¹. Die Wellenfunktion des Lochs ist für beide Geometrien wegen des großen Energieunterschieds zwischen Kern und Schale im Valenzband auf den CdSe-Kern der Nanopartikel beschränkt. Die Wellenfunktion des Elektrons dagegen kann aufgrund der verschwindenden Energiestufe im Leitungsband weit in die CdS-Schale hineinreichen. Dies wird vor allem bei den Nanostäbchen deutlich. Somit ist eine elektrische Manipulation der Elektronenwellenfunktion und damit die Realisierung eines ausgeprägten quantenbeschränkten Starkeffekts (siehe Kapitel 2.1.4), wie von Müller et al. demonstriert wurde, möglich^{1,5,109}.

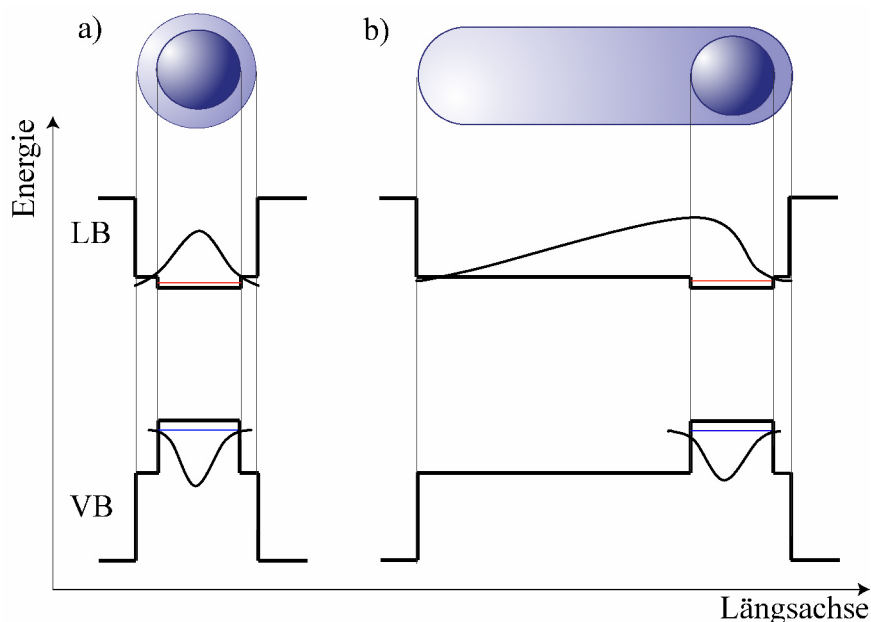


Abb. 2.6: Darstellung der geometrischen Struktur und des Bandschemas a) sphärischer und b) elongierter CdSe/CdS Kern-Schale Nanopartikel. Zusätzlich sind die Wellenfunktionen von Loch und Elektron im niedrigsten Zustand mit ihren Eigenenergien eingezeichnet.

Inhomogene Verbreiterung der Emission eines Nanokristall-Ensembles

Da die Partikelsynthese auf stochastischen Wachstumsprozessen beruht, ist eine Variation in Größe und Form der Nanokristalle nicht zu vermeiden. Trotz größenselektiver Probenreinigung durch Zentrifugieren bleibt eine Größenvariation im einstelligen

Prozentbereich¹⁰². Nun ist wie oben erläutert die Exzitonenenergie und damit die Wellenlänge der Photolumineszenz halbleitender Nanopartikel stark von ihrer Größe abhängig. Damit ist die Größenvariation der Nanokristalle der Hauptgrund für die inhomogene spektrale Verbreiterung eines Ensembles von Nanokristallen. Gleichzeitig beeinflussen auch lokale Variationen der dielektrischen Umgebung¹¹⁰ und lokale elektrische Felder^{1,109,111-113} die Emissionsenergie individueller Nanokristalle.

Charakteristiken der Emission individueller Nanokristalle

Durch die Spektroskopie *einzelner* Nanokristalle kann man detaillierte Informationen über die grundlegenden photophysikalischen Prozesse halbleitender Nanokristalle erhalten, welche im Ensemble aufgrund der inhomogenen Verbreiterung verborgen bleiben¹¹⁴⁻¹²¹. So werden Fluktuationen der Emissionsintensität (*engl. blinking*)^{114,115,122} sichtbar, welche auf reversible Ionisationsprozesse der Nanokristalle zurückzuführen sind. Kraus et al. konnten zeigen, dass sich diese Prozesse auf ein phononenassistiertes Tunneln von Ladungsträgern in Fallenzustände auf der Oberfläche der Nanokristalle zurückführen lassen¹²³. Zudem weist die Fluoreszenz einzelner Nanokristalle eine zeitliche Variation in der Emissionswellenlänge auf, die sogenannte *spektrale Diffusion*^{116,122}. Diese kann auf fluktuierende lokale Felder, hervorgerufen zum Beispiel durch Oberflächenladungen, zurückgeführt werden^{109,111-113,122}.

2.1.4 Quantenbeschränkter Starkeffekt

In der Atomphysik beschreibt der Starkeffekt die Verschiebung und Aufspaltung von atomaren bzw. molekularen Spektrallinien im elektrischen Feld³. Man kann den Starkeffekt im Rahmen der Störungstheorie mit dem Störoperator $\tilde{H} = \vec{p} \cdot \vec{E}$ darstellen, wobei \vec{p} ein elektrisches Dipolmoment und \vec{E} das elektrische Feld ist. Man erhält für die Energieverschiebung:

$$\Delta E = \vec{\mu} \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{E} \overline{\alpha} \vec{E} \quad (2.10)$$

Hier ist $\vec{\mu}$ ein permanentes Dipolmoment und $\overline{\alpha}$ der Polarisierbarkeitstensor. Der erste Term beschreibt den linearen Starkeffekt, welcher nur bei Molekülen mit einem permanenten Dipolmoment $\vec{\mu}$ und entarteten Energieniveaus auftritt. Der zweite Term beschreibt die quadratische Starkverschiebung, welche immer auftritt und sich anschaulich klassisch erklären lässt: Hierbei induziert das elektrische Feld ein Dipolmoment mit folgender Energie,

die sich zur Gesamtenergie addiert (zur Vereinfachung beschränkt sich die Betrachtung auf eine Dimension):

$$E_{el} = - \int_0^{|E|} p(E) \cdot dE = - \int_0^{|E|} \alpha \cdot E \cdot dE = - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (2.11)$$

In Analogie zu Atomen bzw. Molekülen kann man auch für halbleitende Nanopartikel einen Starkeffekt erwarten.

Legt man an einen ausgedehnten Halbleiterkristall ein elektrisches Feld an, verkippen die Bandkanten. Damit dehnen sich die Wellenfunktionen der Ladungsträger über die Bandkante hinaus in die Bandlücke aus und klingen dort exponentiell ab. Dadurch besteht innerhalb der Bandlücke eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Ladungsträger, wodurch die optische Übergangsenergie reduziert wird. Dieser Effekt wird *Franz-Keldysh-Effekt* genannt¹²⁴. Allerdings führen schon recht geringe elektrische Feldstärken von wenigen kV/cm zu einer Ionisation der Exzitonen und einer damit einhergehenden starken Reduktion der Emissionsintensität.

Reduziert man die Dimension des Halbleiterkristalls, wird durch die Beschränkung der Ladungsträgerbewegungen der Starkeffekt signifikant vergrößert. Dies konnten Miller et al. bereits 1984 an epitaktischen Quantenfilmen demonstrieren, wobei Starkverschiebungen von bis zu 30 meV möglich waren¹²⁵. Dieser Effekt wird als *quantenbeschränkter Starkeffekt*

(engl. *quantum confined Stark effect*) bezeichnet. Abbildung 2.7 zeigt eine schematische Darstellung des Starkeffekts in Quantenfilmen. Aufgrund der umgebenden Potentialbarriere für die im Quantenfilm lokalisierten Exzitonen tritt eine Ionisation erst bei sehr hohen elektrischen Feldstärken auf. Die Starkverschiebung des quantenbeschränkten Starkeffekts (wie auch des Franz-Keldysh-Effekts) skaliert quadratisch mit der Feldstärke. So lassen sich durch die Quantenbeschränkung im Vergleich zum ausgedehnten Halbleiterkristall wesentlich größere spektrale

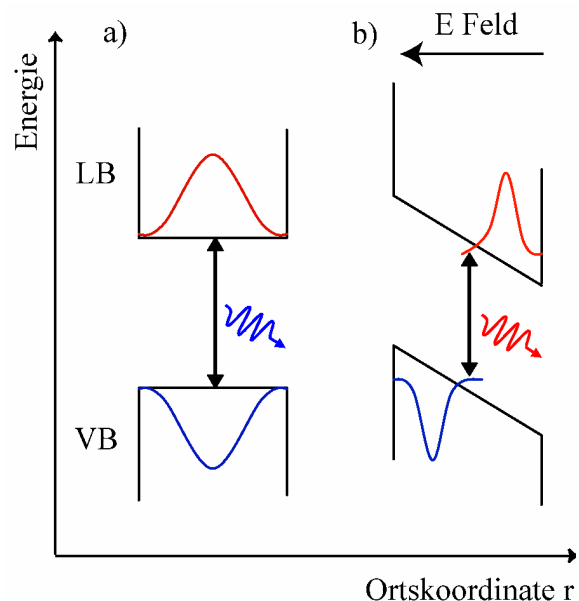


Abb. 2.7: Darstellung des quantenbeschränkten Starkeffekts. Die optischen Übergänge und die Wellenfunktion der Exzitonen sind a) ohne und b) mit einem extern angelegten elektrische Feld gezeigt.

Verschiebungen realisieren. Damit findet der quantenbeschränkte Starkeffekt in halbleiterbasierten optischen Modulatoren Einsatz¹²⁶.

Entsprechend wurde der quantenbeschränkte Starkeffekt von Empedocles et al. in sphärischen kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen nachgewiesen¹¹³. Da der quantenbeschränkte Starkeffekt von der

Separation der Wellenfunktionen von Elektron und Loch und damit vom polarisierbaren Volumen abhängt, ist die Größe der Nanopartikel entscheidend. Müller et al. konnten zeigen, dass der Starkeffekt für elongierte CdSe/CdS Nanostäbchen mehr als einen Faktor zwei über dem Starkeffekt sphärischer Nanopartikel liegt⁵. Zudem führt der Symmetriebruch der Nanostäbchen zu einer asymmetrischen Feldabhängigkeit des Starkeffektes⁵. Dies ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Der hier demonstrierte Starkeffekt erlaubt eine elektrische Manipulation des spektralen Überlapps der Emission eines Nanostäbchens mit der Absorption eines Farbstoffmoleküls. So ist eine Kontrolle der resonanten Dipol-Dipol-Kopplung und damit des Energietransfers vom Nanostäbchen zum Farbstoffmolekül möglich. Dies ist Gegenstand von Kapitel 4.

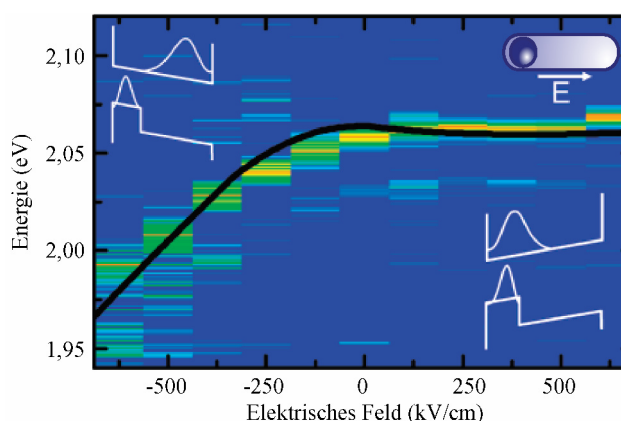


Abb. 2.8: Darstellung des quantenbeschränkten Starkeffekts für CdSe/CdS Nanostäbchen. Das Bandenschema mit den dazugehörigen Wellenfunktionen ist in weiß überlagert. Modifiziert nach Müller et al.⁵.

2.2 Elektronische Übergänge in Molekülen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Prozesse der Absorption und Emission von Licht durch Moleküle vorgestellt. Hierfür wird der optische Übergang zwischen zwei elektronischen Niveaus, dem Grundzustand und einem angeregten Zustand, betrachtet. Aufgrund der Kopplung des Elektrons an Schwingungen des Moleküls entsteht sein typisches Absorptions- bzw. Emissionsspektrum, welches mehrere Linien aufweist. Die Berücksichtigung des Elektronenspins erklärt die Phänomene der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz.

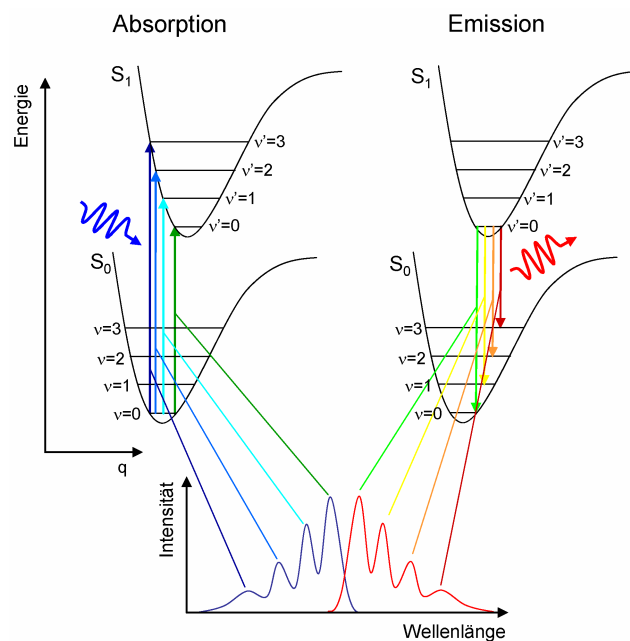


Abb. 2.9: Schematische Darstellung des Absorptions- und Emissionsvorgangs von Molekülen. Die Potentialkurven des Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Zustands S_1 sind als Funktion der verallgemeinerten Konfigurationskoordinate q zusammen mit den optischen Übergängen gezeigt. Die vibronischen Niveaus sind mit v bzw. v' gekennzeichnet. Entsprechend der möglichen Übergänge ergeben sich das Absorptions- (blaue Kurve) und das Fluoreszenzspektrum (rote Kurve), unten dargestellt.

Der Absorptions- bzw. Emissionsvorgang ist in Abbildung 2.9 schematisch illustriert. Die Absorption eines Photons führt zu einer Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand (S_0) in einen energetisch höheren elektronischen Zustand (S_1). In Folge der hieraus resultierenden Ladungsumverteilung ändern sich die Kernabstände im Molekül, was zu einer Verschiebung der Potentialkurve entlang der verallgemeinerten Konfigurationskoordinate q führt. Der optische Übergang ist aufgrund der im Vergleich zu den Atomkernen deutlich kleineren Elektronenmasse wesentlich schneller (10^{-15} s) als die Relaxation der Atomrümpfe (etwa 10^{-12} s). Damit erscheint er in Abbildung 2.9 senkrecht. Dies entspricht der Born-Oppenheimer Näherung, welche eine Kernbewegung während des optischen Übergangs vernachlässigt³. Die Schwingungsmoden des Moleküls stellen sich als vibronische Niveaus innerhalb der elektronischen Zustände dar. Aufgrund der Energie typischer Molekülschwingungen^a von über 100 meV bei Raumtemperatur ($k_B T = 25$ meV) ist im Grundzustand nur der niedrigste vibronische Zustand $v=0$ besetzt. Somit geht der Absorptionsprozess immer von diesem Niveau aus. Nun können neben dem rein elektronischen Übergang $S_{0,v=0} \rightarrow S_{1,v'=0}$ auch Übergänge in höhere vibronische Niveaus des angeregten elektronischen Zustands stattfinden. Damit ergibt sich das Absorptionsspektrum in Abbildung 2.9.

^a Die Kohlenstoffdoppelbindung $C=C$ weist Schwingungsenergien von 160 bis 200 meV auf.

Eine interne Konversion überführt das Molekül nun sehr schnell (typisch unter 10^{-13} s) in den vibronischen Grundzustand von S_1 . Von hier aus kann das Molekül unter Emission eines Photons in den Grundzustand S_0 relaxieren. Wiederum sind Übergänge in die verschiedenen vibronischen Zustände $S_{0,v}$ möglich. Dieser Prozess wird *Fluoreszenz* genannt. Das Emissionsspektrum ist näherungsweise *spiegelsymmetrisch* zum Absorptionsspektrum. Diese Spiegelrelation gilt insbesondere bei rigiden Molekülen, bei denen die Relaxation der Atomrümpfe nach einer erfolgten Anregung nur schwach ausfällt^{127,128}. Weiterhin ist das Emissionsspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum energetisch leicht verschoben. Diese sogenannte *Stokes-Verschiebung* resultiert aus der *geometrischen Relaxation* des Moleküls im angeregten Zustand^{127,129-131} und ist damit für flexible Moleküle stärker ausgeprägt als für rigide Strukturen¹²⁹. Daneben gibt es noch weitere Relaxationsmechanismen, welche zu einer Reduktion der Emissionsenergie im Vergleich zur Absorptionsenergie führen: Häufig findet eine Polarisierung der Umgebung (zum Beispiel des Lösungsmittels) statt, welche zu einer Absenkung der Gesamtenergie auf einer Zeitskala von etwa 10^{-10} s führt¹⁰. Zudem können in Makromolekülen energetische Relaxationen infolge von Energietransferprozessen stattfinden, siehe Kapitel 5. Dabei erfolgt die Emission aber nicht von dem absorbierenden Segment, und trägt damit nur zur sogenannten *scheinbaren Stokes-Verschiebung* (dem spektralen Abstand von Absorptions- und Emissionsmaximum) bei.

Für die bisherige Beschreibung wurden nur zwei elektronische Zustände (S_0 und S_1) berücksichtigt. Zudem wurde der Spin der Elektronen vernachlässigt. Im Jablonski-Diagramm (Abbildung 2.10) findet sich eine erweiterte Beschreibung der möglichen elektronischen Übergänge in Molekülen. Eine Anregung in einen höheren angeregten Zustand $S_{i \geq 2}$ führt zu einer schnellen Relaxation (10^{-12} s) der Anregung in den vibronischen Grundzustand von S_1 . Dieser Prozess wird interne Konversion genannt. Die überschüssige Energie wird hierbei in Form von Wärme (Molekülschwingungen) abgegeben. Eine Emission von höheren elektronischen Niveaus wird daher in der Regel nicht beobachtet (*Kashas Regel*)^{10,132}. Das Triplett-Niveau T_1 kann durch eine Umkehr des Elektronenspins besetzt werden. Dieser quantenmechanisch nicht erlaubte Prozess wird Interkombination genannt, und ist nur aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung möglich. Das Resultat ist ein langlebiger Triplett-Zustand, welcher durch *Phosphoreszenz* oder eine erneute Interkombination entleert werden kann. Normalerweise ist die Rate der Interkombination sehr gering, kann aber aufgrund der langen Lebensdauer der Triplett-Niveaus (typischerweise einige Millisekunden), in der keine

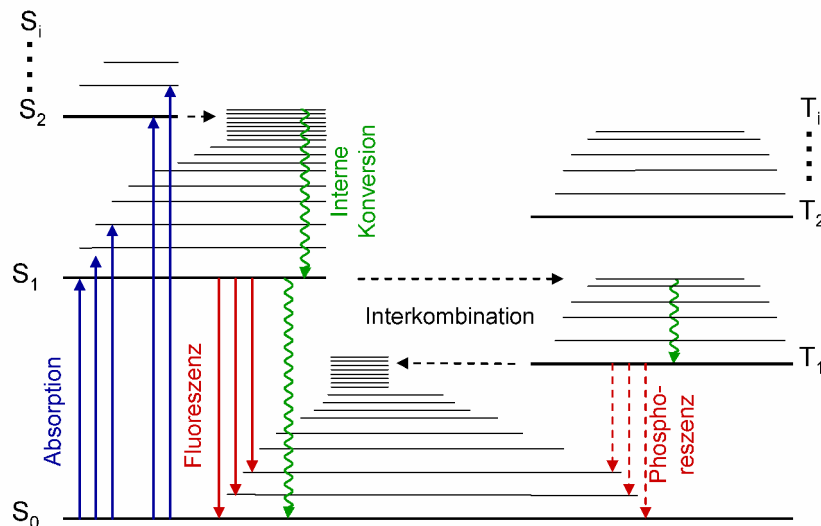


Abb. 2.10: Das Jablonski-Diagramm zeigt die Energieniveaus eines typischen organischen Moleküls unter Berücksichtigung vibronischer Zustände. Gezeigt sind neben den Singulett-Zuständen (S_1) auch die Triplett-Zustände (T_1). Es sind neben der Absorption sowohl strahlende Übergänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) als auch nichtstrahlende Übergänge (interne Konversion und Interkombination) dargestellt.

Emission auftritt, zu einer Reduktion der Lichtausbeute der Moleküle führen¹³³. Die notwendige Umkehrung des Elektronenspins kann durch Schwermetallatome aufgrund der verstärkten Spin-Bahn-Kopplung erleichtert werden. Dies führt zu einer verstärkten Phosphoreszenz¹³⁴.

Die Wahrscheinlichkeit $p_{i,j}$ eines optischen Übergangs hängt vom räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Niveaus ab und ist durch den Franck-Condon-Faktor gegeben:

$$p_{i,j} = \left| \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

Damit ermöglicht das sogenannte *Franck-Condon-Prinzip* die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und somit der Intensitäten verschiedener elektronischer Übergänge. Dies ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

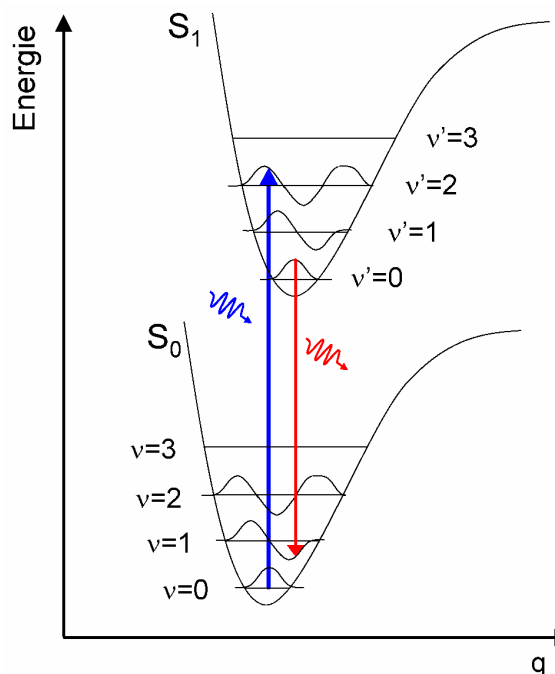


Abb. 2.11: Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs (und damit seine Intensität) zwischen den verschiedenen Schwingungszuständen v_i unterschiedlicher elektronischer Zustände (S_0 und S_1). Gemäß der Born-Oppenheimer Näherung erfolgen die Übergänge senkrecht. Das Überlappintegral der Wellenfunktionen von Grundzustand und angeregtem Zustand ergibt den Franck-Condon-Faktor, welcher die Wahrscheinlichkeit des Übergangs angibt.

2.3 π -konjugierte Systeme

Im diesem Kapitel werden die grundlegenden optischen und elektronischen Eigenschaften delokalisierten Elektronensysteme in Molekülen dargestellt. Der Grundbestandteil ihrer Struktur ist das Element Kohlenstoff. Die elektronischen Eigenschaften dieser Systeme werden durch die Art der Bindungen, die ein Kohlenstoffatom mit seinen vier Valenzelektronen ausbildet, bestimmt. Kohlenstoff kann unterschiedliche Hybridorbitale ausbilden, was die Anzahl der Bindungspartner festlegt. Im Falle von Einfachbindungen liegen die Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert vor und weisen vier Bindungen auf, welche tetraederförmig angeordnet sind. Alle Bindungen sind in diesem Fall als kovalente σ -Bindungen realisiert. Dies findet sich zum Beispiel im Ethan, und setzt sich im Polyethylen fort (siehe Abbildung 2.12).

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe und Polymere weisen delokalisierte Elektronensysteme auf, die von einer Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen herrühren. Einfache Beispiele dieser Strukturen sind Ethylen und das dazugehörige Polyazetylen, siehe Abbildung 2.12.

Solche Verbindungen werden auch aromatische Verbindungen genannt^b. In diesem Fall liegt eine sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs vor, wobei jedes Kohlenstoffatom drei σ -Bindungen ausbildet, das p_z -Orbital jedoch nicht-hybridisiert vorliegt. Das prominenteste Beispiel hierfür ist der in Abbildung 2.13 dargestellte Benzolring, welcher auch den in dieser Arbeit verwendeten Strukturen zugrunde liegt. Man erkennt gut die gerichteten σ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und zu den

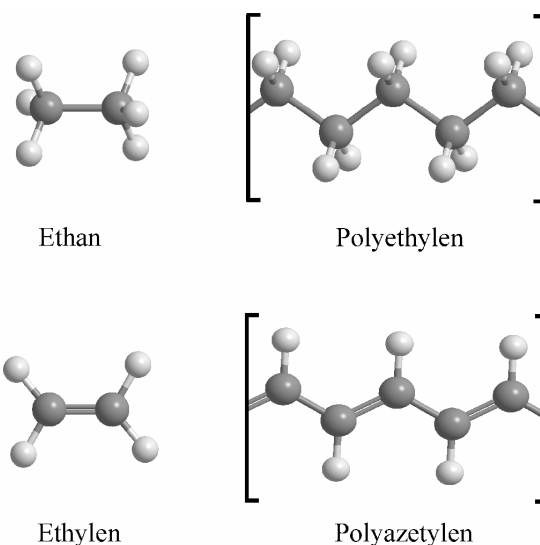


Abb. 2.12: Chemische Struktur typischer Kohlenstoffverbindungen und daraus resultierender Polymerstrukturen. Ethan und das dazugehörige Polymer Polyethylen zeigen eine sp^3 -Hybridisierung. Ethylen und Polyazetylen sind hingegen sp^2 -hybridisiert und somit konjugiert.

Wasserstoffatomen, welche das strukturelle Gerüst ausmachen. Die sechs p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome stehen senkrecht zu dieser Ebene und überlappen räumlich. Damit lassen sich diese Elektronen nicht mehr einzelnen Atomrümpfen zuordnen, und man spricht von einem delokalisierten π -System. Solche π -Bindungen haben im Vergleich zu den

^b Der Name *Aromat* leitet sich tatsächlich vom charakteristischen, süßlichen Duft ab.

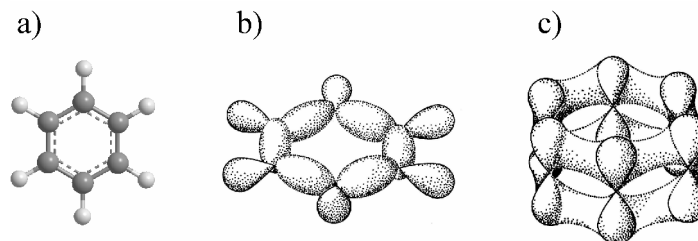


Abb. 2.13: Chemische Struktur und Orbitalgeometrien des Benzols. In a) sind gestrichelt die delokalisierten π -Elektronenbindungen angedeutet. In b) und c) sind die σ - beziehungsweise die π -Orbitale dargestellt. Der Überlapp der p_z -Orbitale führt zur Delokalisierung der π -Elektronen und damit zu den optischen Eigenschaften π -konjugierter Systeme. Modifiziert nach Haken et al.³.

σ -Bindungen einen schwächeren bindenden Charakter, bestimmen aber (meist) die optischen und elektronischen Eigenschaften des Moleküls¹³⁵. Im Falle des Polyazetylens aus Abbildung 2.12 kann sich eine solche Delokalisierung über viele Atome und damit über große Distanzen erstrecken.

Aufgrund der Überlappung einer großen Zahl von p_z -Orbitalen typischer π -konjugierter Systeme spalten die Energieniveaus der einzelnen p_z -Orbitale zu quasi-kontinuierlichen Bändern auf, siehe Abbildung 2.14. Zunächst würde man aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses der Einzel- und Doppelbindungen von 1:1 ein mit Elektronen halbgefülltes Energieband und damit einen metallischen Charakter erwarten. Die abwechselnden Einzel- und Doppelbindungen lassen sich jedoch nicht bestimmten Kohlenstoffatomen zuordnen. Daraus folgt die sogenannte Peierls-Instabilität, die zu einer Gitterverzerrung mit alternierenden Bindungslängen führt. Infolgedessen verdoppelt sich die Elementarzelle des Gitters, was zum Ausbilden einer Bandlücke führt¹³⁶. Hierbei ist das energetisch tiefere Band voll besetzt, während das energetisch höher gelegene Band leer ist. Dies unterstreicht den halbleitenden Charakter delocalisierter Elektronensysteme. Theoretische Betrachtung π -konjugierter Systeme, welche die Elektron-Gitter-Wechselwirkung (nach Su, Schrieffer, Heeger^{137,138}) oder die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Pariser-Parr-Pople^{139,140}) berücksichtigen, belegen die Ausbildung einer Bandlücke. Dies soll in Kapitel 2.3.1 näher erläutert werden. Die durch eine Energielücke getrennten Bänder deuten eine Korrespondenz

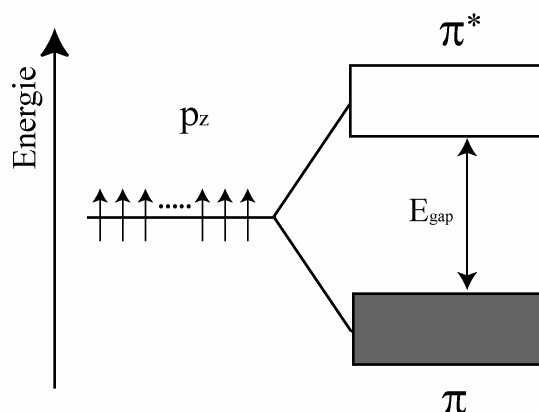


Abb. 2.14: Ausbildung von Energiebändern durch Überlappung vieler p_z -Orbitale. Eine Energielücke E_{gap} trennt die bindenden π -Orbitale von den antibindenden π^* -Orbitalen. Der graue Bereich deutet die Besetzung der Orbitale im Grundzustand an.

mit der Bandstruktur anorganischer Halbleiter an. Jedoch schränken Unordnungsphänomene in organischen Halbleitern die räumliche Ausdehnung der Bandstruktur ein. Die Dielektrizitätszahl organischer Halbleiter liegt mit $\varepsilon \approx 2...4$ weit unter der anorganischer Halbleiter wie Silizium ($\varepsilon \approx 11$). Damit werden elektrische Felder wesentlich schwächer abgeschirmt, was in einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung und einer hohen Exzitonbindungsenergie resultiert. Die Exziton-Bindungsenergien organischer Halbleiter von 0,4 - 1,5 eV^{141,142} führen zu einer Lokalisierung der Anregungen. Somit ist das elektronische Verhalten selbst bei ausgedehnten Polymerketten von einem molekularen Charakter dominiert. Auch die Kopplung an Molekül- bzw. Gitterschwingungen (Phononen) ist sehr ausgeprägt.

2.3.1 Quantenchemische Beschreibung konjugierter Systeme

Für eine theoretische Beschreibung der elektronischen Eigenschaften konjugierter Systeme wird zunächst im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung davon ausgegangen, dass die wesentlich leichteren Elektronen den Bewegungen der Atomkerne instantan folgen³. Damit kann man die Elektronenwellenfunktionen von den Kernwellenfunktionen entkoppeln. Die Kernkoordinaten erscheinen somit nur noch als (Variations-) Parameter. Nun muss die Schrödingergleichung mit folgendem Vielteilchen-Hamiltonoperator gelöst werden:

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (2.13)$$

Hierbei sind atomare Einheiten verwendet. Z_k stellt die Kernladungszahl dar, r_i entspricht den Koordinaten der Elektronen und R_k den Koordinaten der Atomkerne. Der Hamiltonoperator H enthält die kinetische Energie der Elektronen, die Kern-Elektron-Wechselwirkung, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Kern-Kern-Wechselwirkung. Der dritte Term, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ist ein Zweiteilchenoperator und stellt eine große Herausforderung bei der Lösung der Schrödingergleichung dar. Eine direkte Lösung *ab initio* ist mit einem sehr großen Rechenaufwand verbunden. Daher werden häufig Vereinfachungen angewandt. Dabei kann entweder der zugrunde liegende Hamiltonoperator vereinfacht werden, oder es kommen Näherungsverfahren bei der Lösung der Schrödingergleichung zum Einsatz.

Vereinfachung des Hamiltonoperators

Im Rahmen der *Hückel-Methode* werden die Molekülorbitale aus einer Linearkombination von Atomorbitalen berechnet^{3,143}. Dabei werden nur die π -Elektronen berücksichtigt, die σ -Elektronen, welche nicht zur elektronischen Struktur beitragen, werden ignoriert. Gleichzeitig wird die Symmetrie des Moleküls für die Vereinfachung des Hamilton-Operators ausgenutzt und jegliche Elektron-Elektron Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Die Hückel-Methode ist in der Lage, die Energien der Molekülorbitale einfacher konjugierter Systeme wie Benzol vorauszusagen. Eine Erweiterung, welche die Elektron-Gitter-Wechselwirkung einbezieht, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aber immer noch vernachlässigt, wurde von Su, Schrieffer und Heeger am Beispiel des *trans*-Polyazetylen entwickelt^{137,138}. Dieses sogenannte *SSH-Modell* reproduziert aufgrund der starken Elektron-Gitter-Wechselwirkung die charakteristischen Gitterverzerrung (Peierlsinstabilität, alternierende Bindungslängen¹³⁶) konjugierter Polymere. Damit ergibt sich eine Bandlücke zwischen den am optischen Übergang beteiligten Molekülorbitalen, welche HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) bzw. LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*) genannt werden.

Im *Pariser-Parr-Pople-Modell* ist im Gegensatz dazu die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ausschlaggebend für die elektronische Struktur^{139,140}. Auch dieses Modell sagt eine Bandlücke voraus.

Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödingergleichung

Alternativ zur Vereinfachung des Hamiltonoperators kann auch seine numerische Lösung vereinfacht werden. Da besonders die Zweiteilchen-Operatoren der Elektron-Elektron-Wechselwirkung den Rechenaufwand bei der Lösung der Schrödingergleichung immens erhöhen, wurde das Hartree-Fock-Verfahren konzipiert³. Hierbei wird die Wechselwirkung von individuellen Elektronen mit einem effektiven Potential der restlichen Elektronen berücksichtigt. Damit lässt sich der Gesamt-Hamiltonoperator als Summe über Einzelelektronenoperatoren schreiben:

$$H \rightarrow \sum_i h_i$$

Somit kann die Vielteilchen-Wellenfunktion durch ein Produkt aus Einzelelektronenwellenfunktionen φ_i und daher durch eine einzelne Slater-Determinante dargestellt werden. Durch eine selbst-konsistente, iterative Berechnung dieser Wellenfunktionen erhält man schließlich die Molekülorbitale und deren Energien.

Der Rechenaufwand von Hartree-Fock-Berechnungen steigt mit der vierten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen. Dies führt dazu, dass große Moleküle (etwa ab 50 Atomen) nicht mehr mit einem vertretbaren Aufwand zu berechnen sind. Anwendbar bleiben semi-empirische Methoden, welche bestimmte Matrixelemente der Fock-Matrix vernachlässigen bzw. durch empirisch festgelegte Parameter ersetzen. In dieser Arbeit wurde für die Simulation der elektronischen Eigenschaften von Phenyl-Vinyl-Oligomeren (siehe Kapitel 5.4.2) die *ZINDO-Methode* (*Zerner intermediate neglect of differential overlap*) benutzt, deren Parametrisierung auf Michael Zerner zurückgeht¹⁴⁴. Hierbei wird die Berechnung von Elektron-Elektron-Integralen, welche nicht vom Coulomb-Typ sind, vernachlässigt. Die entsprechenden Matrixelemente werden durch empirische Parameter beschrieben. Die ZINDO-Methode erlaubt, die elektronische Struktur von Molekülen mit bis zu 1000 Atomen zuverlässig und mit vertretbarem Zeitaufwand zu berechnen^{130,145-147}. Für die Optimierung von Molekülgeometrien und zur Berechnung von Bindungsenthalpien kam das *Austin-Model 1* (AM1) zum Einsatz. Auch hier wird ein semi-empirisches Hartree-Fock-Verfahren angewandt, welches insbesondere auf die korrekte Berechnung von Kern-Kern-Abstoßungen optimiert wurde. Die Parametrisierung geht hierbei auf Michael Dewar (1985) zurück¹⁴⁸.

2.3.2 Optische und elektronische Eigenschaften konjugierter Polymere

Konjugierte Polymere weisen ausgedehnte π -Systeme auf, deren π -Elektronen prinzipiell über die gesamte Länge einer Polymerkette delokalisiert sein können. So wurde die makroskopische Kohärenz von Anregungen in Polyazetylen-Ketten demonstriert¹⁴⁹. Generell unterbrechen aber strukturelle Defekte (Knicke, Torsionen)¹⁵⁰⁻¹⁵⁴ oder chemische Fehlstellen (zum Beispiel gesättigte Bindungen)^{69,85,88,155,156} die Überlappung benachbarter p_z -Orbitale und somit die Delokalisierung der π -Elektronen. Damit entstehen einzelne konjugierte Segmente entlang des Polymerrückgrats, welche *Chromophore* genannt werden^{99,157}, siehe Abbildung 2.15. Diese stellen die kleinsten spektroskopischen Einheiten konjugierter Polymere dar. Da Knicke des Polymerrückgrats die Delokalisierung der π -Elektronen unterbrechen können¹⁵⁸, geht man im Rahmen des Chromophormodells inhärent von *gestreckten Chromophoren* aus. In Kapitel 5.4.2 wird dagegen zum ersten Mal gezeigt, dass flexible π -konjugierte Polymere einen hohen Grad an Biegungen aufweisen können, ohne dass ihre Konjugation verloren geht und die Delokalisierung der π -Elektronen stark eingeschränkt wird. Zudem wird gezeigt, dass die Konformation der Chromophore einen großen Einfluss auf ihre photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften wie

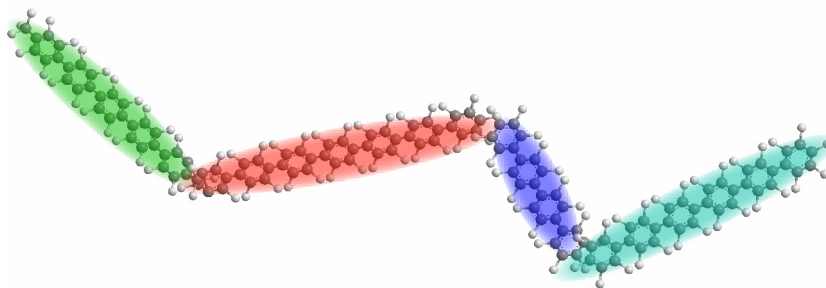


Abb. 2.15: Schematische Darstellung eines π -konjugierten Polymers im Chromophormodell. Aufgrund chemischer und struktureller Defekte kann die Delokalisierung der π -Elektronen unterbrochen werden. Die Kette zerfällt daher in eine Reihe isolierte Segmente, die Chromophore. In Kapitel 5.4 wird demonstriert, dass auch die einzelnen Chromophore gebogen sein können.

Linienbreite, Emissionswellenlänge und Photostabilität hat. Damit muss das Chromophormodell erweitert werden. Der Transfer von Anregungsenergie zwischen solchen isolierten Chromophoren einer Polymerkette stellt den Kern von Kapitel 5 dar. Die typische Konjugationslänge der Chromophore beträgt 6-12 Wiederholeinheiten^{129,159-161}, wobei hoch rigide und geordnete Systeme weit größere Delokalisierungen aufweisen können^{149,162,163}. Bis zu einer bestimmten Länge nimmt bei zunehmender Chromophorausdehnung die Energie ihres optischen Übergangs ab. Dies lässt sich anhand der Absorptions- und Emissionsspektren definierter Oligomere mit wenigen Wiederholeinheiten feststellen¹⁶⁴. Dies lässt sich qualitativ mit dem quantenmechanischen Modell eines *Teilchens im Kastenpotential* erklären, dessen Gesamtenergie mit zunehmender Ausdehnung des Kastenpotentials aufgrund der reduzierten Quantenbeschränkung abnimmt. Allerdings nähert sich die Übergangsenergie ab etwa 10 Wiederholungseinheiten einem festen Wert, unabhängig von der tatsächlichen Delokalisierung^{157,160}. Dies rührt von starken Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Gitter-Wechselwirkungen her (siehe Kapitel 2.3.1).

In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die Streuung der Übergangsenergien der einzelnen Chromophore, welche durch die inhomogene Verbreiterung der spektroskopischen Eigenschaften eines Polymerensembles sichtbar wird, den intramolekularen Energietransfer zwischen den Chromophoren limitiert. Ähnliche Ergebnisse wurden von Dr. Jürgen Müller am Beispiel des leiterartigen Polymers LPPP gezeigt¹⁶⁵. Im Folgenden sollen kurz die Ursachen der energetischen Unordnung der Übergangsenergien individueller Chromophore aufgelistet werden.

Inhomogene Verbreiterung der optischen Eigenschaften eines Polymerensembles

- Die Länge der Chromophore ist durch statistisch auftretende strukturelle und chemische Defekte definiert. Die Übergangsenergie individueller Chromophore sättigt mit ihrer

Ausdehnung ab einer gewissen Länge (siehe oben). Daher ist die energetische Unordnung bei rigiden Polymeren wegen ihrer niedrigeren Dichte struktureller Defekte, welche die Konjugation unterbrechen können, geringer als bei flexiblen Polymeren^{165,166}.

- Die lokale Kettenkonformation kann die Ausdehnung der Delokalisierung beeinflussen. Die Planarisierung von Polyfluoren ist hierfür ein prominentes Beispiel^{163,167-169}, welches zu einer Erhöhung der Delokalisierung führt. Dies wurde von Grell et al. in Polyfluorenfilmen gezeigt¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Die Identifikation der Konformation *einzelner* Polymerketten erlaubt eine eingehende Charakterisierung der individuellen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften der ungeordneten und der planaren Konformation. Diese hat einen großen Einfluss auf die energetische Unordnung und damit den Energietransfer. Dies wird in Kapitel 5.4.2.1 erläutert.
- Torsionen und Biegungen haben einen Einfluss auf die strukturelle Relaxation eines angeregten π -Systems¹²⁹. Damit beeinflussen sie die Übergangsenergie der einzelnen Chromophore¹⁷⁰. Da solche strukturellen Variationen stochastisch auftreten, können sie als Quelle energetischer Unordnung identifiziert werden. Dies wird zu ersten Mal an einem Oligomer mit flexiblem Rückgrat in Kapitel 5.4.2.2 gezeigt.
- Die dielektrische Umgebung hat einen Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften einzelner Chromophore^{11,110}. Diese ändert sich von Chromophor zu Chromophor, was wiederum in einer spektralen Verbreiterung der Emission eines Polymerensembles resultiert.
- Lokale elektrische Felder können die Übergangsenergie individueller Chromophore über den Starkeffekt beeinflussen¹⁷¹.
- Chemische Defekte beeinflussen die Übergangsenergie der Chromophore. Ein prominentes Beispiel ist hier der Keto-Defekt in Polyfluoren^{69,88,156}, welcher in Kapitel 5.5 näher behandelt wird. Hier wird erstmalig die Emission einzelner, isolierter chemischer Defekte π -konjugierter Polymere beschrieben.

Emissionscharakteristiken einzelner Polymerketten

Analog zu individuellen Nanokristallen, die in Kapitel 2.1 beschrieben sind, weisen auch einzelne Polymerketten Intensitätsfluktuationen^{64,68,69,90,152,163,165,170,172,173} und zeitliche

Variationen ihrer Emissionswellenlänge^{64,68,163,166,170,171,174,175} auf. Das sogenannte *Blinken*, die zeitliche Änderung der Emissionsintensität kann durch einen Energietransfer zu reversiblen nichtstrahlenden Defektzuständen hervorgerufen werden^{90,165,176}. Diese können Resultat einer reversiblen Oxidation⁹⁰ oder eines Ladungstransferzustands^{177,178} sein. In dem in Kapitel 5 beschriebenen konjugierten Polymer mit Farbstoffakzeptoren als Endgruppen können Intensitätsfluktuationen zudem auf eine zeitlich variierende Energietransfereffizienz entlang des Polymerrückgrats zurückgeführt werden. Die spektrale Diffusion kann durch lokale elektrische Felder¹⁷¹ oder Änderungen der lokalen dielektrischen Umgebung^{110,179} hervorgerufen werden.

2.4 Energietransfer

Eine grundlegende theoretische Beschreibung des Energietransfers geht auf Theodor Förster zurück¹⁸⁰. Hierbei wird der Energietransfer zwischen einem (angeregten) Donator und einem Akzeptor im Rahmen einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben. Da die Förster-Theorie des Energietransfers zahlreiche Anregungstransfer-Phänomene gut beschreiben kann, findet sie weitreichende Anwendung und wird in Kapitel 2.4.1 dargelegt. Im Rahmen der Förster-Theorie werden Donator und Akzeptor als Punktdipole aufgefasst. So ist die Beschreibung nur korrekt, wenn der Abstand beider Dipole groß gegen ihre Ausdehnung ist. Die Implikationen ausgedehnter Donatoren bzw. Akzeptoren wie halbleitender Nanokristalle oder Chromophore konjugierter Polymere werden in Kapitel 2.4.2 beschrieben. Letztlich gibt es noch andere Mechanismen des Anregungstransfers wie zum Beispiel den Dexter-Transfer¹⁸¹, welcher bei sehr geringen Abständen zwischen Donator und Akzeptor relevant wird. Auch ein dritter Körper wie zum Beispiel eine chemische Brücke zwischen Donator und Akzeptor, oder ein permanentes Dipolmoment kann die Effizienz des Energietransfers beeinflussen. Dies ist Bestandteil von Kapitel 2.4.3.

Halbleitende Nanopartikel eignen sich aufgrund ihrer hohen Absorptionsquerschnitts sehr gut als Donatoren von Anregungsenergie. Daher stellt der Energietransfer zwischen Halbleiter-Nanokristallen verschiedener Größen^{52,53} bzw. Nanokristallen und organischen Farbstoffmolekülen ein Feld aktiver Forschung dar^{40,182,183}. Zudem finden sie Einsatz in Energietransfersystemen zur Detektion von Protein-Protein-Bindungen^{16,46,106} und der Analyse von DNA-Hybridisierungen^{38,47,184}. Im Rahmen dieser Arbeit kommen erstmalig elongierte Halbleiter-Nanokristalle als Donatoren zum Einsatz, welche einen nochmals

erhöhten Absorptionsquerschnitt aufweisen. Zudem erlauben sie aufgrund ihres ausgeprägten quantenbeschränkten Starkeffektes (vergleiche Kapitel 2.1.4) eine elektrische Kontrolle des Energietransfers von einem solchen Nanostäbchen zu einzelnen Farbstoffmolekülen. Weiterhin dienen sie im Rahmen eines hybriden Energietransfer-Modellsystems der Demonstrierung eines linienbreitenbegrenzten Transfers von Anregungen und damit der Behinderung des Energietransfers durch energetische Unordnung. Dies ist Thema von Kapitel 4.

Da der Energietransfer in konjugierten Polymeren einen großen Einfluss auf ihre optischen Eigenschaften hat, ist er Mittelpunkt zahlreicher Studien hinsichtlich des Anregungstransfers in homogenen Polymerfilmen^{82,185,186} und Gast-Wirt-Filmen^{67,75,79,80,187,188}. In den letzten Jahren rückte der *intramolekulare* Energietransfer zwischen benachbarten Chromophoren ins Licht. Im Rahmen dieser Arbeit soll zum ersten Mal der intramolekulare Energietransfer in einem Copolymer auf der Ebene einzelner Polymerketten charakterisiert werden. Polymerische Systeme stellen zudem hocheffiziente, synthetische Lichtsammelkomplexe dar^{68,189-191}. In Kapitel 5.6 wird ein solcher polymerischer Lichtsammelkomplex vorgestellt, der aufgrund eines effizienten Energietransfers eine Akkumulation von Anregungsenergie auf seinem Rückgrat erlaubt. Der Polymerkern ist von konjugierten Ringen, die der Absorption dienen, umgeben. Aufgrund der multichromophoren Natur von Donator und Akzeptor werden die Limitierungen der Energietransfereffizienz durch energetische Unordnung minimiert. Hier wird die Konzentration von Anregungen zum ersten Mal mit einer molekulargewichtsabhängigen Schwelle zu nichtlinearen optischen Prozessen wie der Exziton-Exziton-Annihilation nachgewiesen.

2.4.1 Förster-Energietransfer

Der Förster-Energietransfer beschreibt die strahlungslose Übertragung von Anregungsenergie zwischen einem angeregten Donator und einem Akzeptor, welche durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung vermittelt wird^{180,192}. Seine Ableitung beruht auf der zeitabhängigen Störungstheorie, wobei Fermis Goldene Regel zur Anwendung kommt. Die Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann auch klassisch hergeleitet werden. Die Förster-Theorie beschreibt einen inkohärenten, irreversiblen Transfer von Anregungsenergie und stellt damit den Bereich schwacher Kopplung zwischen Donator und

Akzeptor dar. Der Förster-Formalismus geht von einer Punktdipolnäherung aus, d.h. der Abstand zwischen Donator und Akzeptor muss größer als deren Ausdehnung sein.

Im Rahmen der Förster-Theorie lässt sich die Transferrate von Anregungen k_{ET} wie folgt schreiben¹⁸⁰:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.14)$$

Hierbei ist R der Abstand zwischen Donator und Akzeptor und τ_D die Fluoreszenzlebensdauer des Donators ohne Präsenz eines Akzeptors. Entspricht der Abstand zwischen Donator und Akzeptor dem Försterradius R_0 , so beträgt die Wahrscheinlichkeit eines Anregungstransfers 50 %. Der Försterradius R_0 berechnet sich wie folgt¹⁸⁰:

$$R_0^6 = \frac{9000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot Q_D}{128 \pi^5 \cdot n^4} \cdot J \quad (2.15)$$

$$\text{mit } J = \int_0^\infty f_D(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \quad (2.16)$$

$$\text{und } \kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (2.17)$$

Hierbei ist Q_d die Quanteneffizienz des Donators und n der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Man erkennt, dass die Energietransferrate proportional zum spektralen Überlapp J zwischen der Donatoremission $f_D(\lambda)$ und der Akzeptorextinktion $\varepsilon_A(\lambda)$ ist. Die Orientierung zwischen den Dipolmomenten wird durch κ^2 berücksichtigt. Bei einer statistischen Ausrichtung der Dipolmomente kann man $\kappa^2 = 2/3$ annehmen¹⁰. Dies ist natürlich nur im Mittel vieler Donator-Akzeptor-Paare korrekt und streut auf der Ebene einzelner Emitter stark. Dies hat Implikationen für die Verwendung des Energietransfers als Längenmaßstab. Die Transfereffizienz E lässt sich letztlich durch das Verhältnis der Transferrate k_{ET} zur gesamten Zerfallsrate

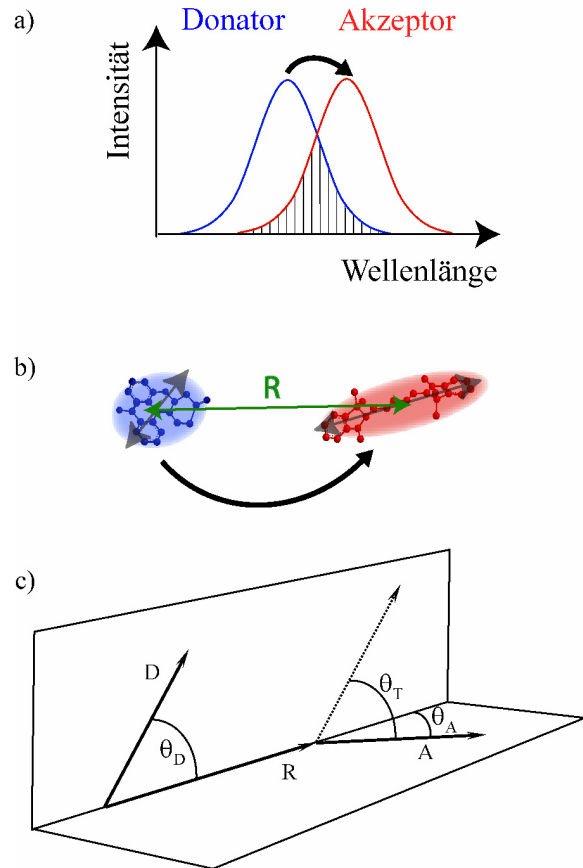


Abb. 2.16: Resonanter Förster-Energietransfer. Der spektrale Überlapp der Donatoremission (blau) mit der Akzeptorabsorption (rot) in a) ist Voraussetzung für einen Energietransfer. In b) und c) ist die geometrische Situation des Energietransfers zwischen zwei Farbstoffmolekülen dargestellt. Die relevanten Parameter sind hier der Abstand R und die relative Ausrichtung der Dipolmomente des Donators (D) und des Akzeptors (A).

beschreiben:

$$E = \frac{k_{ET}}{\tau_D^{-1} + k_{ET}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (2.18)$$

Die wichtigsten Parameter sind nochmals in Abbildung 2.16 graphisch zusammengefasst. Für einen effizienten Energietransfer sind demnach ein guter spektraler Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption, ein geringer Abstand zwischen Donator und Akzeptor (typisch im Bereich einiger Nanometer) und eine geeignete Ausrichtung ihrer Übergangsdipolmomente notwendig.

Aufgrund der energetischen Verbreiterung von Ensembles halbleitender Nanokristalle (Kapitel 2.1) und konjugierter Polymere (Kapitel 2.3) ist es entscheidend, den spektralen Überlapp *individueller* Donatoren bzw. Akzeptoren zu betrachten. Bei stark inhomogen verbreiterten Ensemblespektren stellt der spektrale Überlapp im Ensemble keine relevante Größe dar. Dies tritt zum Beispiel bei tiefen Temperaturen auf, da die individuellen Linienbreiten abnehmen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die weitreichende Implikationen dieser Aussage für den Energietransfer von halbleitenden Nanokristallen zu Farbstoffmolekülen (Kapitel 4) bzw. den intramolekularen Energietransfer in konjugierten Polymeren (Kapitel 5) demonstriert.

2.4.2 Erweiterungen des Förster-Formalismus für ausgedehnte Systeme

Die Ableitung der Energietransferrate nach Förster beruht auf der Annahme punktförmiger Dipole. Bei ausgedehnten Donatoren bzw. Akzeptoren oder sehr geringen Abständen zwischen Donator und Akzeptor versagt daher die Förster-Theorie bei der quantitativen Beschreibung der Energietransferrate. Abbildung 2.17 b) bis e) gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Energietransferphänomene. Da in diesen Fällen entweder Donator oder Akzeptor (bzw. beide) in Relation zum Donator-Akzeptor-Abstand ausgedehnt sind, müssen für eine Vorhersage der Energietransferrate geometrische Modifikationen in den Förster-Formalismus einfließen.

Bei der Betrachtung des Energietransfers zwischen halbleitenden Nanopartikeln und organischen Farbstoffmolekülen (siehe Abbildung 2.17 b) und c)), wie er in Kapitel 4 dargestellt wird, ist es wichtig, zu beachten, dass die Wellenfunktionen der Elektronen und Löcher in halbleitenden Nanokristallen über den gesamten Partikelradius ausgedehnt sein

können^{5,193}. Dies ist in Kapitel 2.1.3 im Detail erläutert. Damit ist eine Näherung der Nanopartikel als Punktdipol nicht mehr gerechtfertigt. So wurde gezeigt, dass die Abstandsvariation des Energietransfers zwischen einem sphärischen Nanopartikel und einem organischen Farbstoffmolekül bei geringen Abständen zwischen R^{-4} und R^{-2} liegt¹⁹³. Hierbei reicht es für eine theoretische Beschreibung der Energietransferrate nicht aus, höhere Multipolmomente zu berücksichtigen, sondern es muss über die Ladungsdichte von Donator und Akzeptor integriert werden¹⁹³. Dennoch ist eine qualitative Beschreibung des Energietransfers zwischen halbleitenden Nanokristallen (siehe Kapitel 2.1) und Farbstoffmolekülen in Kapitel 4 im Rahmen der Förster-Theorie möglich, da der Schwerpunkt vor allem auf der aktiven Variation des *spektralen* Überlapps liegt.

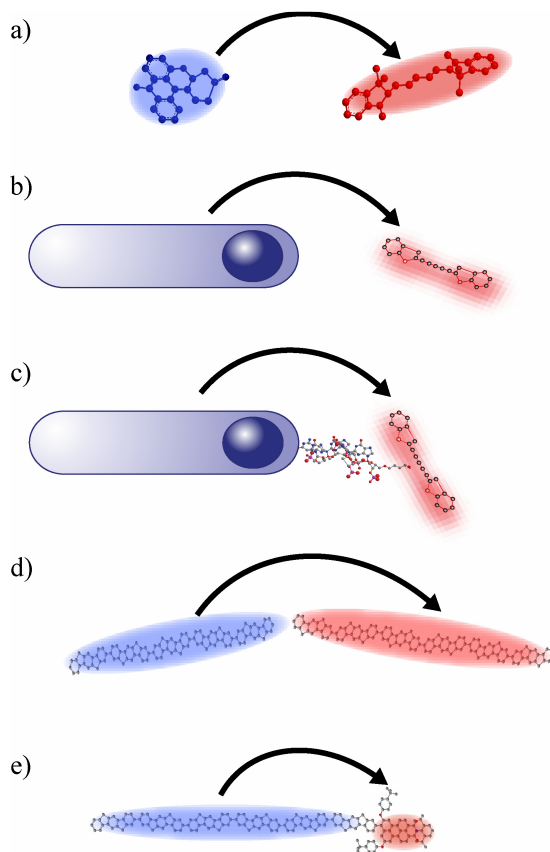


Abb. 2.17: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit behandelten Energieübertragungsprozesse. Der Energieübertrag findet hierbei zwischen a) zwei Farbstoffmolekülen, b) einem Nanokristall und einem Farbstoffmolekül, c) einem Nanokristalle und einem mittels einer DNA-Brücke konjugiertem Farbstoffmolekül, d) zwei Chromophoren eines konjugierten Polymers und e) einem solchen Chromophor und einem kovalent gebundenen Farbstoffmolekül statt.

Die Anregungen in π -konjugierten Polymeren sind über mehrere Wiederholeinheiten des zugrunde liegenden Polymerrückgrats ausgedehnt^{147,187}. Damit ist es wie bei den halbleitenden Nanokristallen notwendig, räumlich über die Verteilung der Übergangsmomente der beim Energieübertrag beteiligten Chromophore zu integrieren^{67,187,194,195}. Hierbei wurde gezeigt, dass eine Betrachtung zweier benachbarter Chromophore als Punktdipole die Energietransferrate etwa um eine Größenordnung *unterschätzt*^{187,194}. Gleichzeitig wurde für den Lichtsammelkomplex der Photosynthese von Purpurbakterien demonstriert, dass die Modellierung der Energietransferrate unter Berücksichtigung eines räumlichen verteilten Übergangsmoments die experimentellen Resultate des extrem schnellen Energieübertransfers bestätigen kann¹⁹⁶. Allerdings wurde auch beobachtet (und theoretisch modelliert), dass das Förster-Modell die Energietransferrate in gemischten Filmen des konjugierten Polymers Polyfluoren als Donator und einem Porphyrin als Akzeptor bei sehr geringen Abständen um bis zu zwei Größenordnungen *überschätzt*.

Hiernach beträgt für extrem geringe Abstände die Abstandsabhängigkeit analog zu den Betrachtungen bezüglich halbleitender Nanokristalle als Donatoren nur R^{-2} ¹⁹⁵. Aufgrund dieser Diskrepanz der theoretischen Modellierung des intramolekularen Energietransfers in konjugierten Polymeren wird in Kapitel 5 die Förster-Theorie für eine qualitative Beschreibung des Anregungstransfers herangezogen. Es wird gezeigt, dass im Rahmen geometrischer Modifizierungen die Effizienz des Energietransfers entlang des Rückgrats konjugierter Polymere gut beschreibbar ist.

2.4.3 Weitere Modelle des Energietransfers

Parallel zur vorliegenden Arbeit konnten in jüngster Zeit detaillierte Messungen der Energietransferrate in synthetischen bichromophoren Komplexen zeigen, dass für kovalent gebundene Systeme auch geometrische Erweiterungen des Förster-Energietransfers (siehe Kapitel 2.4.2) die experimentell beobachteten Energietransferraten nicht voraussagen können^{197,198}. Für gebundene Donator-Akzeptor-Komplexe, wie sie in Kapitel 5 beschrieben werden, und für sehr geringe Abstände zwischen Donator und Akzeptor können neben dem Förster-Energietransfer noch weitere Mechanismen zur Übertragung von Anregungsenergie führen. Diese sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

Dexter-Energietransfer

Haben Donator und Akzeptor einen sehr geringen Abstand voneinander, können die jeweiligen Wellenfunktionen von Donator und Akzeptor überlappen. Damit kann zwischen dem Donator und dem Akzeptor ein Elektronenaustausch stattfinden^{181,199}. Dies wird in der Theorie des Energietransfers nach Dexter¹⁸¹ berücksichtigt. Der fundamentale Mechanismus ist hierbei die Austauschwechselwirkung. Da die Stärke der Wechselwirkung $k_{\text{ET,Dexter}}$ vom Überlapp der Wellenfunktionen abhängt, fällt sie exponentiell ab:

$$k_{\text{ET,Dexter}} \propto J \cdot e^{-2\frac{R}{L}} \quad (2.18)$$

Hierbei entspricht J dem spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption (also der effektiven Resonanz der beteiligten Niveaus), R ist der Abstand zwischen Donator und Akzeptor und L entspricht der typischen Eindringtiefe der Wellenfunktion in die Umgebung (Van-der-Waals Radius). Aufgrund der schnell abfallenden Wellenfunktion ist ein Dexter-Transfer nur bei sehr kurzen Abständen möglich (typisch <1 nm).

Brückenvermittelter Energietransfer

Der Energietransfer zwischen einem Donator und einem Akzeptor kann durch virtuelle Brückenzustände vermittelt werden (*engl. through-bond*)^{192,197,198,200,201}. So fällt die Effizienz des Anregungstransfers höher aus, als wenn Donator und Akzeptor nicht miteinander verbunden wären (*engl. through-space*), was dem Förster-Energietransfer entspricht. Die Brücke ist ein molekularer Abstandshalter, der die Chromophore voneinander trennt, ohne ihre elektronische Struktur im Grundzustand zu beeinflussen. Eine Anregung eines dieser Chromophore kann zu einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Chromophoren und der Brücke sowie einer Komplexbildung und schließlich Energietransfer führen²⁰⁰. Eine theoretische Beschreibung geht dabei von effektiven Donator- und Akzeptor-Wellenfunktionen aus, welche mit der des Brückenzustandes gemischt sind¹⁹². Dies führt zu einer Veränderung des Matrixelements für den Energietransfer¹⁹². Die Brücke muss dafür nicht notwendigerweise konjugiert sein, auch σ -Bindungen können den Energietransfer vermitteln²⁰². Des Weiteren wurde gezeigt, dass ein Dipolmoment eines dritten Körpers in der Nähe eines Donator-Akzeptor-Paares die Effizienz des Energietransfers beeinflussen kann²⁰³. Da konjugierte Polymerketten häufig Dipolmomente aufweisen, kann auch ein Einfluss solcher Dipolmomente bei der Betrachtung des Energietransfers in konjugierten Polymeren eine Rolle spielen.

3 Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden der Fluoreszenzspektroskopie einzelner halbleitender Nanokristalle und Polymerketten vorgestellt. Nach einer Einführung in die Methodik und Merkmale der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie wird die Präparation der Einzelmolekülproben vorgestellt. Das für die Messungen der Einzelmolekülfluoreszenz benutzte Dunkelfeldmikroskop wird erläutert. Es folgt der Nachweis, dass dieser Messaufbau eine Spektroskopie der Fluoreszenz einzelner halbleitender Nanokristalle bzw. Polymerketten erlaubt. Dabei werden typische Merkmale der Emission einzelner Emitter diskutiert. Abschließend werden die Methoden der Datenerfassung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten spektral integrierenden, spektral auflösenden, polarisationsauflösenden und zeitauflösenden Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie vorgestellt.

3.1 Einleitung zur Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

Bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts glaubten selbst renommierte Quantenphysiker wie E. Schrödinger nicht daran, jemals mit einzelnen Atomen bzw. Molekülen experimentieren zu können²⁰⁴. Mit der rasanten Entwicklung in Wissenschaft und Technik wurden in den letzten Jahrzehnten jedoch experimentelle Methoden mit einer Auflösung bis hinab auf molekulare und atomare Ebene entwickelt. Meilensteine neben der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie sind das Rasterkraftmikroskop²⁰⁵ und das Rastertunnelmikroskop²⁰⁶, welche die Tür zum Forschungsfeld der Nanotechnologie weit öffneten. Erstmalig wurden 1989 bei IBM einzelne Pentazenmoleküle durch Moerner und Kador erfolgreich spektroskopiert²⁰⁷. Seitdem hat sich die Technik der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie dramatisch weiterentwickelt und ist heutzutage aus dem Gebiet der Nano- und Biowissenschaften nicht mehr weg zu denken^{11,133,208-211}. Diese stürmische Entwicklung ist mit großem Informationsgewinn verbunden, der mit der Beobachtung der individuellen Moleküle einhergeht, und den erhöhten experimentellen Aufwand rechtfertigt.

3.1.1 Herausforderungen der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

Die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie verbindet die klassische Fluoreszenzmikroskopie mit hochempfindlichen Detektionsstrategien²¹². Zur erfolgreichen Realisierung der Spektroskopie einzelner Moleküle bzw. Nanokristalle müssen im Wesentlichen drei Kriterien erfüllt sein: Erstens muss garantiert sein, dass sich immer nur ein Molekül bzw. Nanopartikel im Fokus des Messinstruments befindet. Dies wird im Allgemeinen durch eine starke Verdünnung der zu untersuchenden Moleküle erzielt. Zusätzlich bieten die Anregungswellenlänge²¹³ und Anregungspolarisation^{153,214} weitere Möglichkeiten, einen einzelnen Emitter zu selektieren. Zweitens muss man wegen der inhärent geringen Photonenausbeute eines einzelnen Moleküls eine hohe Detektionseffizienz der Fluoreszenz erzielen. Drittens gilt es, die unspezifische Hintergrundfluoreszenz, welche das Messsignal beeinträchtigt, zu reduzieren. Die Erfüllung dieser Kriterien wird in den Kapiteln 3.2 bis 3.4 diskutiert.

3.1.2 Merkmale und Stärken der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

Die Spektroskopie einzelner Emitter liefert im Vergleich zur Spektroskopie eines Ensembles einen wesentlich größeren Informationsgewinn. In diesem Kapitel sollen die einzelnen Stärken und Merkmale der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie, welche relevant für die vorliegende Arbeit sind, kurz vorgestellt werden.

Überwindung der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles

Der wohl entscheidende Vorteil der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie liegt in der Überwindung der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles¹⁷⁹. Bei einer spektroskopischen Messung eines Ensembles wird inhärent über viele Emitter bzw. Emissionszentren gemittelt. Die intrinsischen individuellen Eigenschaften des einzelnen Emitters, sowie die dem Ensemble zugrunde liegende Statistik gehen damit verloren^{179,212}. Die Emission einzelner Moleküle bzw. Nanokristalle wird von ihrer direkten dielektrischen Umgebung^{11,110} und lokalen elektrischen Feldern^{5,171,215,216} beeinflusst. Weiterhin können Makromoleküle wie konjugierte Polymere in verschiedenen Konformationen vorliegen, was ihre Emission entscheidend beeinflusst, siehe auch Kapitel 5.4^{151,163}. Halbleitende Nanokristalle dagegen weisen immer eine Größenverteilung und damit eine Verteilung ihrer Emissionsenergie auf¹⁰⁸. Dies sind alles Ursachen für die spektrale Breite des Ensembles, da über viele solcher „Nanoumgebungen“ bzw. Konformationen oder Partikelgrößen gemittelt wird (siehe

Abbildung 3.1 a)). Folglich ist die spektrale Linienbreite des Einzelemitters, vor allem bei tiefen Temperaturen, wesentlich schmaler als die des Ensembles¹⁶⁵. Somit weist ein Einzelmolekülspektrum einen größeren Informationsgehalt im Vergleich zum Ensemblespektrum auf und lässt so zum Beispiel eine Feinstruktur aus vibronischen Übergängen erkennen¹⁵². Diese Situation ist schematisch in Abbildung 3.1 b) dargestellt. Ein weiterer Vorteil der Spektroskopie einzelner Emittter ist, dass auch seltene Ereignisse, zum Beispiel Subspezies, erkannt werden können und nicht im Ensemblespektrum untergehen.

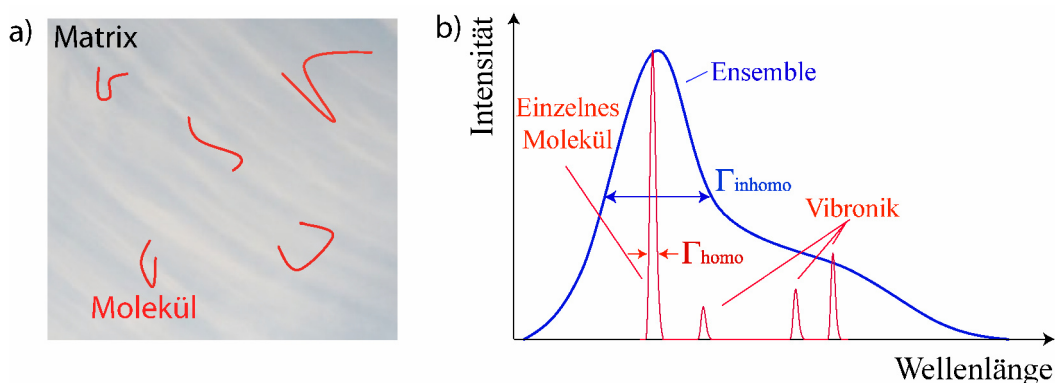


Abb. 3.1: In a) ist ein typischer Probenaufbau für die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie am Beispiel konjugierter Polymere gezeigt. Isolierte Polymermoleküle sind in einer amorphen Matrix eingebettet. Unterschiedliche Konformationen und nanoskopische Umgebungen beeinflussen die Emission der einzelnen Moleküle und führen somit zu einer inhomogenen Verbreiterung der Ensembleemission. In b) ist eine schematische Darstellung der typischen, spektral breiten Fluoreszenz eines Ensembles (blau) und die schmale, definierte Emission eines einzelnen Emitters (rot) gezeigt. Die intrinsische Mittelung einer Ensemblemessung über viele leicht verschiedene Einzelmolekülfluoreszenzlinien lässt die spektroskopischen Details verschwinden.

Fluoreszenzblinken

Einzelne konjugierte Moleküle und halbleitende Nanokristalle zeigen Unterbrechungen in ihrer Fluoreszenz, welche als Blinken bezeichnet werden^{90,114,165}. Da diese Intensitätsfluktuationen nicht synchronisiert sind, mitteln sie sich im Ensemble heraus. Dennoch sind die „Auszeiten“, welche mit dunklen Zuständen (Fallenzuständen) verbunden sind^{90,165}, von zentraler Bedeutung, da sie die Quantenausbeute reduzieren¹⁷². Ein detailliertes Wissen über die Natur der zugrunde liegenden Prozesse ist daher für die Optimierung solcher Emittter von höchster Bedeutung.

Spektrale Diffusion

Die spektrale Position der Emissionslinien eines einzelnen Emitters ist im Allgemeinen nicht konstant, sondern ändert sich mit der Zeit¹⁶⁶. Da die Emission einzelner Moleküle und Nanopartikel empfindlich auf ihre direkte dielektrische Umgebung¹¹ und lokale elektrische

Felder⁵ reagieren, lassen sie sich als Nanosensor einsetzen^{11,110}. Im Rahmen einer Ensemblemittelung gehen diese Informationen verloren.

Lichtpolarisationsinformation einzelner Emitter

Die Lichtpolarisation der Absorption und Emission einzelner Emitter, insbesondere konjugierter Polymere, kann wertvolle Information über die räumliche Ausrichtung ihrer Übergangsdipolmomente liefern^{150,153}. Dies erlaubt neben Aussagen zur relativen Lage eines einzelnen Emitters auch Schlüsse über die Konformation des π -Systems^{64,68,150,214}. Zusätzlich erhält man Informationen darüber, ob die emittierenden Einheiten mit den absorbierenden Einheiten übereinstimmen⁶⁸. Dies wird in Kapitel 5.4 ausführlich thematisiert. Alle diese polarisationsabhängigen Informationen gehen im isotropen Ensemble verloren.

3.2 Probenpräparation

Die Probenpräparation ist ein wesentlicher Schlüssel zur erfolgreichen Durchführung der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie. Einem einzelnen Emitter auf der Nanometer-Skala steht aufgrund der Beugungsbegrenzung optischer Instrumente immer eine wesentlich größere umgebende Fläche gegenüber, welche nicht zum Nutzsignal, sondern zum Hintergrundsignal beiträgt. Daher ist es von äußerster Wichtigkeit, die Hintergrundfluoreszenz der verwendeten Substrate und Matrizen zu minimieren. Dies beginnt mit der Auswahl und Reinigung der Substrate. Weiterhin müssen die verwendeten Lösungsmittel und Matrizen hoch rein sein. Letztlich ist auch das geeignete Aufbringen der zu untersuchenden Moleküle auf ein hochwertiges Substrat von großer Wichtigkeit, um gleichmäßig dünne Filme mit hoher optischer Qualität zu erhalten.

3.2.1 Auswahl und Reinigung der Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Substrattypen, Quarzglas (Suprasil, Heraeus) und undotierte Siliziumwafer, welche mit einer 200 nm dicken thermischen Oxidschicht versehen sind, verwendet. Beide weisen eine sehr geringe Hintergrundfluoreszenz auf. Für Tieftemperaturmessungen im nahen UV-Bereich (siehe Kapitel 5) haben sich Quarzglassubstrate als die bessere Wahl erwiesen. Für die Messungen an halbleitenden Nanostäbchen (Kapitel 4) wurden Siliziumwafer verwendet. Die Größe der Substrate beträgt 10x15x0,5 mm. Die Quarzglassubstrate werden auf ihrer Rückseite mit einer

dünnen Aluminiumschicht bedampft, um einer unerwünschten Fluoreszenz des Probenhalters vorzubeugen. Die Substrate werden vor ihrer Benutzung mit den üblichen Schritten einer Glasreinigung behandelt. Dafür werden die Proben jeweils 15 Minuten in verschiedenen Lösungsmitteln in Ultraschallbädern in dieser Reihenfolge gereinigt: Azeton, Isopropanol, 2%ige Helmanex-Lösung (nur für Quarzsubstrate) und Reinstwasser (2 mal 15 Minuten). Im Anschluss werden die Substrate im Stickstoffstrom getrocknet und 30 Minuten bei 500 °C in einem Temperofen ausgeheizt, um eventuell noch vorhandene organische Reste zu zerstören.

3.2.2 Präparation der Lösungen

Für die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie werden sehr niedrige Konzentrationen der zu untersuchenden Polymermoleküle bzw. Nanokristalle benötigt. Dazu werden die Ausgangslösungen schrittweise in hochreinem Toluol (Merck Toluol Uvasol) für die Polymerspektroskopie beziehungsweise Chloroform (Merck Chloroform Uvasol) für die Spektroskopie einzelner Nanokristalle verdünnt. Im letzten Schritt findet die Verdünnung in einer vorbereiteten Matrix-Lösung statt. Diese Matrix dient als eine inerte Einbettung der zu untersuchenden Moleküle. Als Matrix kommt Zeonex (Zeonex 480R, Zeon Corporation) für die Polymerspektroskopie zum Einsatz, welches durch eine extrem geringe Eigenfluoreszenz besticht. Für die Spektroskopie einzelner Nanokristalle wird Polystyrol aufgrund seiner besseren Löslichkeit in Chloroform (Polystyrol-Standard von Sigma-Aldrich, $M_w=100.000$ g/mol) als Matrix verwendet. Die Konzentration der Matrix beträgt 5 mg/ml.

3.2.3 Herstellung der Messproben

Im letzten Schritt wird die verdünnte Lösung mittels einer Lackschleuder (*engl. spin-coater*) bei 5000 Umdrehungen pro Minute auf die vorbereiteten Substrate aufgebracht. Eine Schichtdickenbestimmung (Profilometer Veeco DekTak) ergibt eine Filmdicke von 30 nm (für Toluollösungen) bis 50 nm (für Chloroform-lösungen). Die resultierende Probenstruktur ist schematisch in Abbildung 3.2 gezeigt.

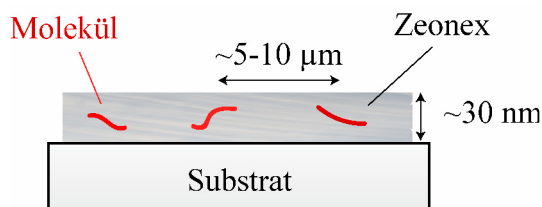


Abb. 3.2: Querschnitt einer typischen Probe für die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie. Die zu untersuchenden Moleküle bzw. Nanokristalle werden in einer etwa 30 nm dicken Matrix (Zeonex oder Polystyrol) eingebettet. Der mittlere Abstand der zu untersuchenden Objekte beträgt einige Mikrometer. Dies ist ausreichend, um ihre Emission räumlich in einem Fluoreszenzmikroskop zu trennen.

3.2.4 Probengeometrie für feldabhängige Messungen

Zur Realisierung der elektrischen Kontrolle des Energietransfers werden Substrate benötigt, die es ermöglichen, elektrische Felder an einzelne Nanokristalle anzulegen. Hierfür wird eine laterale Fingerstruktur lithographisch auf runde Quarzglassubstrate (Suprasil, Heraeus, Durchmesser 25 mm, Dicke 0,5 mm) aufgebracht. Die Dicke der lithographischen Aluminiumstruktur beträgt 70 nm. Die Quarzglassubstrate weisen einen sehr hohen spezifischen Widerstand auf, der es erlaubt, Feldstärken von $3 \cdot 10^5$ V/cm und mehr zu realisieren. Die Fingerstruktur besteht aus ineinander greifenden Kämmen mit einem Fingerabstand von $8 \mu\text{m}$, wobei die Breite der Finger $15 \mu\text{m}$ beträgt. Abbildung 3.3 zeigt eine solche Struktur^c. Für Einzelmolekülmessungen in Abhängigkeit elektrischer Felder wird die Fingerstruktur im Kryostaten mit dünnen, mittels Leitsilber befestigten Drähten elektrisch kontaktiert.

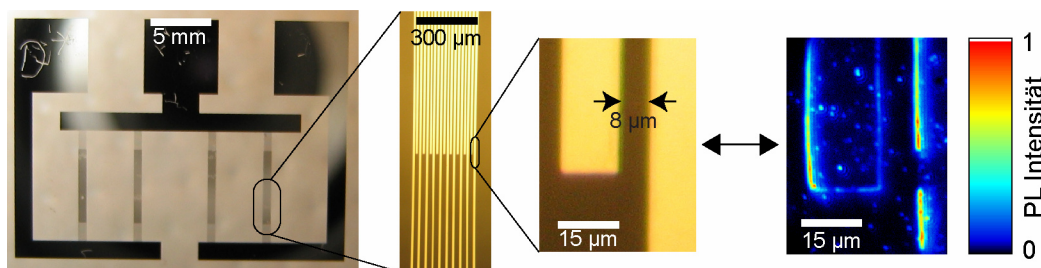


Abb. 3.3: Lithographische Fingerstruktur zum Anlegen elektrischer Felder an einzelne Nanokristalle. Links zeigt ein Foto die Struktur im Überblick. Sie besteht aus vier ineinander greifenden Kämmen. Diese Kammstrukturen beinhalten jeweils 19 Zwischenräume mit $8 \mu\text{m}$ Breite, welche durch $15 \mu\text{m}$ breite Aluminiumelektroden getrennt werden. Rechts ist eine Fluoreszenzaufnahme einer solchen Fingerstruktur gezeigt. Die hellen Punkte entsprechen der Emission einzelner CdSe/CdS Nanostäbchen.

3.3 Experimenteller Aufbau

Die Detektion der Emission einzelner Nanokristalle bzw. Polymerketten erfolgt mit einem Mikroskopieaufbau im Dunkelfeldmodus. Der verwendete Aufbau wurde von Gunnar Raschke angefertigt²¹⁷. Die Probe wird unter einem flachen Winkel angeregt, und die Fluoreszenz zur weiteren Analyse mittels eines Objektivs aufgefangen. Der Aufbau ermöglicht neben einer spektralen Charakterisierung eine polarisationsaufgelöste Detektion der Einzelmolekülemission. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Aufbau zusammen mit Daniel Soujon zusätzlich zur zeitkorrelierten Einzelphotonendetektion erweitert. Somit ist es möglich, die Fluoreszenzlebensdauer einzelner Moleküle bzw. Nanokristalle zu bestimmen⁵⁰.

^c Das Design der Fingerstrukturen und die Parameter des lithographischen Herstellungsprozesses gehen auf Arbeiten von Dr. Josef Müller¹ und Dr. Florian Schindler¹⁷⁴ zurück.

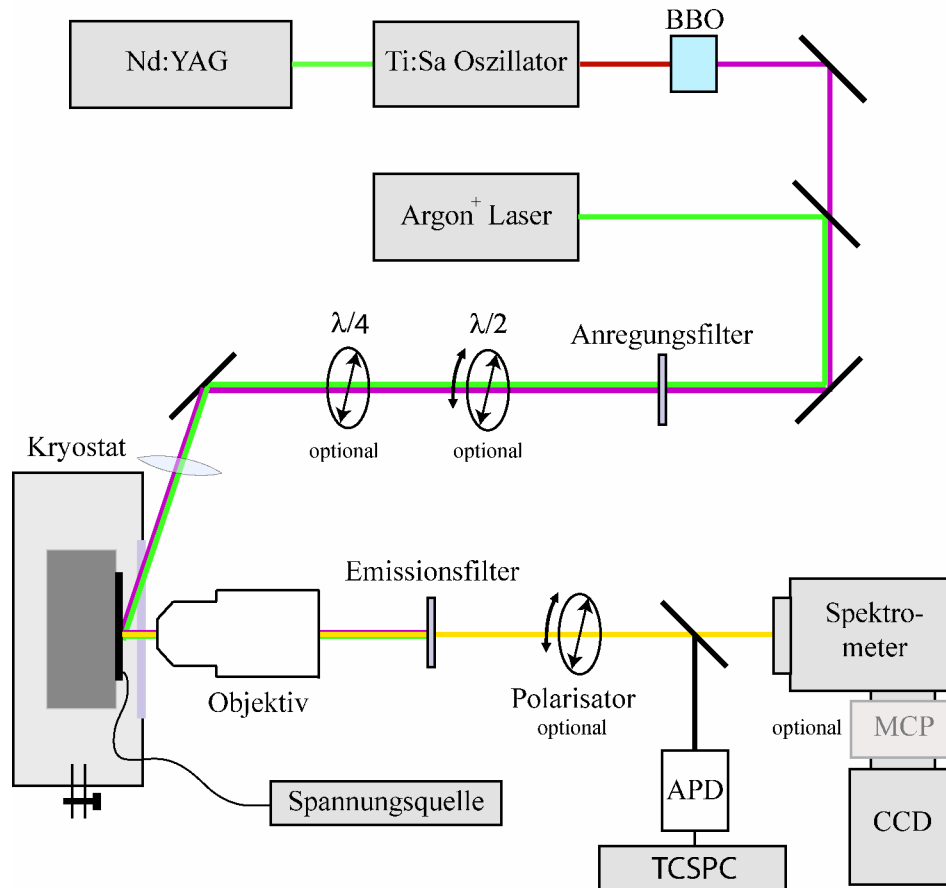


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Detektion und Spektroskopie der Fluoreszenz einzelner Emitter bei Temperaturen zwischen 5 und 325 K. (APD=avalanche photo diode=Lawinenphotodiode; TCSPC=time correlated single photon counting=zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen; CCD=charge coupled device als Kamera; MCP=multi channel plate=bildauffösender Sekundärelektronenvervielfacher; BBO=Beta-Bariumborat-Kristall zur Frequenzverdopplung).

Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Mikroskopieaufbaus. Die Probe ist in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten (Konti-Cryostat Mikro, Cryovac Troisdorf) befestigt und wird unter einem Winkel von 60° zur Probensenkrechten angeregt. Das zur Anregung verwendete Laserlicht wird mittels einer achromatischen Linse auf die Probe fokussiert. Der Durchmesser des Anregungsflecks beträgt etwa $100\text{ }\mu\text{m}$. Silberleitlack dient neben der mechanischen Befestigung der Gewährleistung einer guten thermischen Kontaktierung der Probe. Somit lassen sich Probertemperaturen zwischen 5 K und 325 K erreichen. Mittels eines Turbopumpenstands lässt sich die Probenkammer auf einen Druck von etwa 10^{-6} mbar evakuieren. Um verschiedene Probenstellen anfahren zu können, ist der Kryostat auf einem x-y-Verschiebetisch montiert. Letztlich ist es möglich, eine elektrische Spannung an die Probe im Kryostaten anzulegen. Dies wird mittels einer Strom-Spannungsquelle (Keithley Model 2410) realisiert.

Für die optische Anregung stehen zwei Lasersysteme zur Verfügung. Ein Ar^+ -Ionenlaser (Model 2020, Spectra Physics Lasers GmbH, Darmstadt) gewährleistet einen Dauerstrichbetrieb mit einer diskret wählbaren Wellenlänge zwischen 457,9 nm und 514,5 nm bei einer typisch verwendeten Ausgangsleistung von 5 bis 50 mW. Ein frequenzverdoppelter Ti:Sa Laser ermöglicht eine gepulste Anregung zwischen 390 nm und 430 nm bei einer Ausgangsleistung von bis zu 20 mW. Die Pulslänge beträgt weniger als 50 fs bei einer Repetitionsrate von 74 MHz. Hierfür wird ein Ti:Sa Oszillator (Stingl, Femto GmbH) mit einem frequenzverdoppelten Nd:YVO₄ Laser (Millenia V, Spectra Physics) gepumpt und anschließend mittels eines BBO-Kristalls frequenzverdoppelt. Die Selektion der Wellenlänge erfolgt sowohl durch die Phasenanpassung bei der Frequenzverdopplung, als auch durch schmalbandige Interferenzfilter als Anregungsfilter. Nach Bedarf kann die Polarisationssebene der Anregung mittels eines $\lambda/2$ -Plättchens automatisiert gedreht werden. Mittels eines $\lambda/4$ -Plättchens kann zirkular polarisiertes Licht generiert werden.

Die Fluoreszenz der Probe wird mit einem Mikroskopobjektiv (Olympus PlanFC, 40x, NA 0,55) mit großem Arbeitsabstand außerhalb des Kryostaten aufgefangen. Eine Deckglaskorrektur des Objektivs ermöglicht es, den Strahlversatz, ausgelöst durch das Kryostatenfenster, auszugleichen. Emissionsfilter (Interferenzfilter, AHF, Tübingen) erlauben es, restliche gestreute Laserstrahlung herauszufiltern und nur die Fluoreszenz im gewünschten Spektralbereich durchzulassen. Optional ermöglicht ein motorisierter Polarisationsfilter die Analyse der Polarisationssebene und des Polarisationsgrads der Fluoreszenz.

Das Bild der Probe wird auf den Eingangsspalt eines Spektrometers (PicoHR12, LaVision) abgebildet. Dieses ist mit zwei Gittern (300 und 1200 Linien/mm) und einem Spiegel zum direkten Betrachten der Probenoberfläche ausgestattet. Die damit erzielbare spektrale Auflösung beträgt $\Delta\lambda=0,5$ nm bzw. $\Delta\lambda=0,1$ nm. Der Ausgang des Spektrometers wird auf eine CCD (*engl. charge coupled device*)-Kamera (Sensicam QE, PCO AG, Darmstadt) mit 1376x1040 Pixeln abgebildet. Optional kann ein bildauflösender Sekundärelektronenvervielfacher (*engl. multi channel plate, MCP*) zwischen das Spektrometer und die Kamera montiert werden.

Gleichzeit kann mittels eines Klappspiegels ein Teil der Emission (80 %) auf eine Lawinen-Photodiode (*engl. avalanche photodiode, APD*) (SPCM-AQR-14, Perkin Elmer) geleitet werden. Ihre Dunkelzählrate liegt bei unter 100 Ereignissen pro Sekunde. Die

Quanteneffizienz beträgt etwa 65 % bei $\lambda=650$ nm. Die elektrische Ansteuerung der Photodiode erfolgt über eine Stromversorgung mit integriertem Zählratenregler (Dual SPAD Powersupply, PicoQuant GmbH). Als Einzelphotonen-Korrelationssystem kommt eine PC-Steckkarte (Timeharp 200, Picoquant GmbH) zum Einsatz.

3.3.1 Detektionseffizienz und spektrale Empfindlichkeit

Ein entscheidender Faktor bei der Spektroskopie einzelner Emitter ist eine hohe Detektionseffizienz. Generell ist das Mikroskopobjektiv das limitierende Element, da nur aus einem kleinen Anteil des Raumwinkels die Emission der Probe aufgefangen werden kann. Die Aufsammeleffizienz η des verwendeten Mikroskopobjektives ergibt sich zu²¹⁸:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{NA}{n} \right)^2} \right) = 0,08$$

Dabei ist NA die numerische Apertur der Objektivs und n der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Im vorliegenden Aufbau ergibt sich mit $NA=0,55$ und $n=1$ (Luft) $\eta=0,08$. Auch die verwendeten Optiken wie Linsen und Spiegel verringern die absolute Effizienz. Zusätzlich liegen die Beugungseffizienz des Gitters des Spektrometers bei 60 % und die Quanteneffizienz der Kamera bei 70 % im jeweiligen spektralen Maximum. Damit liegt die gesamte *Detektionseffizienz* des Aufbaus im spektralen Maximum ($\lambda=545$ nm) bei etwa 2 %.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die *spektrale Empfindlichkeit*. Die Transmission bzw. Reflexion der verwendeten Optiken sind genauso wie die Beugungseffizienz des Spektrometers bzw. die Quanteneffizienz der Kamera wellenlängenabhängig. Damit ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Detektionseffizienz von der Wellenlänge

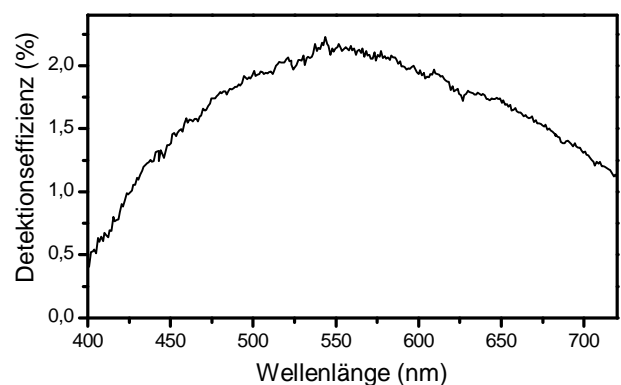


Abb. 3.5: Wellenlängenabhängige Gesamtdetektionseffizienz des Einzelmolekülmessaufbaus.

der zu untersuchenden Emission. Die spektrale Empfindlichkeit ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Hieraus wird die Herausforderung der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie im nahen ultravioletten Spektralbereich von 400 bis 440 nm deutlich^{64,68,163}, welche in Kapitel 5

beschrieben wird. Alle in Kapitel 5 gezeigten Einzelmolekülspektren wurden anhand der Empfindlichkeitskurve aus Abbildung 3.5 renormiert.

Für zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenzlebensdauer einzelner Nanokristalle mittels zeitkorrelierter Einzelphotonendetektion (siehe Kapitel 3.4.4.1) liegt die Gesamtdetektionseffizienz für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spektralbereich ($\lambda=600\ldots680$ nm) bei etwa 2,1 %⁵⁰.

3.4 Datenerfassung und –verarbeitung

In den folgenden Abschnitten werden die Messmethoden der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Zunächst wird die Detektion der Fluoreszenz *einzelner* Emitter wie Polymermoleküle oder halbleitender Nanokristalle nachgewiesen (Kapitel 3.4.1). In Kapitel 3.4.2 wird die spektral aufgelöste Einzelmolekülmikroskopie vorgestellt. Kapitel 3.4.3 beschreibt die Methode der polarisationsaufgelösten Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie¹⁵⁰. Die Methode der zeitaufgelösten Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie wird in Kapitel 3.4.4 vorgestellt.

3.4.1 Nachweis der Einzelmolekülemission

In diesem Abschnitt soll die Detektion der Emission einzelner Moleküle im bildgebenden Modus nachgewiesen werden. Hierbei wird im Spektrometer die Emission über einen Spiegel anstatt eines Gitters auf die Kamera abgebildet. Abbildung 3.6 zeigt drei falschfarbenkodierte Fluoreszenzmikroskopbilder der Emission einzelner Polyindenofluoren-Ketten^{2,64,68} (chemische Struktur siehe Kapitel 5.1) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda=400$ nm in Abhängigkeit ihrer Konzentration auf dem Substrat. Die Konzentration der Polymerketten in den für die Probenpräparation verwendeten Lösungen nimmt von links nach rechts jeweils um einen Faktor fünf ab. Mit abnehmender Konzentration der Polymerketten nimmt auch die Dichte der Fluoreszenzpunkte ab. Wie aus den Aufnahmen und der Darstellung in Abbildung 3.6 unten zu erkennen ist, skaliert die Anzahl der Fluoreszenzpunkte pro Aufnahme linear mit der Dichte der aufgetragenen Polymerketten. Die mittlere Fluoreszenzintensität pro Punkt ist dagegen in allen drei Aufnahmen vergleichbar. Dies deutet an, dass es sich bei allen Fluoreszenzpunkten um die Emission einzelner Emitter handelt, und lediglich ihre Konzentration von Aufnahme zu Aufnahme abnimmt. Man erkennt gut die Beugungsringe um die einzelnen Fluoreszenzpunkte. Diese sind ein Hinweis auf eine aperturlimitierte

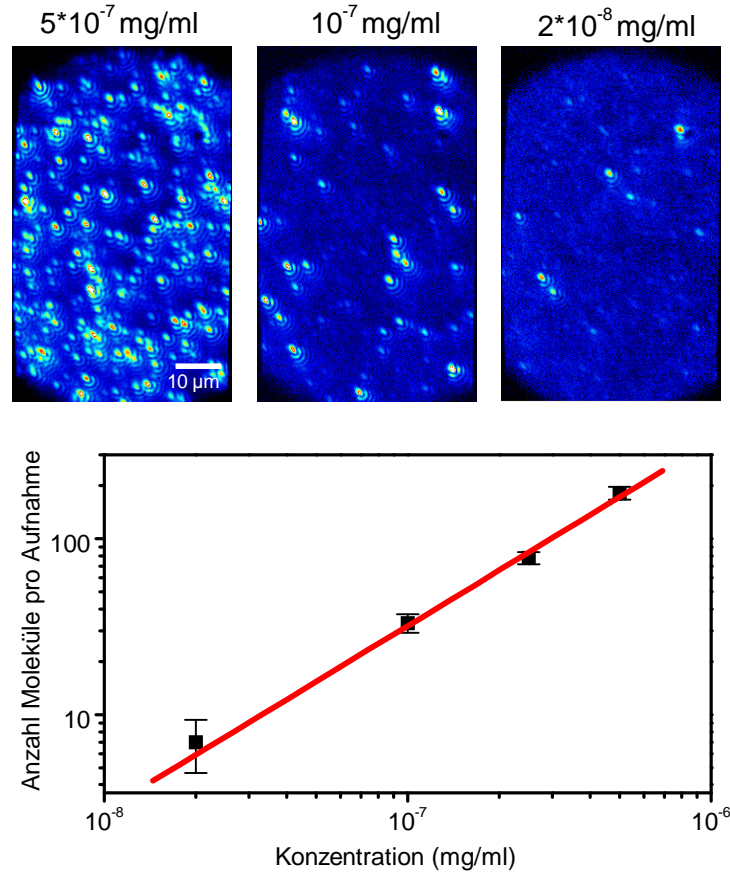


Abb. 3.6: Skalieren der Anzahl der Fluoreszenzpunkte mit der aufgetragenen Konzentration von Polymerketten (Polyindenofluoren). Die Dichte der Fluoreszenzpunkte in den oben dargestellten falschfarbenkodierte Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen korreliert mit der Konzentration der Moleküle in der aufgetragenen Lösung (in mg/ml). Die Fluoreszenzpunkte sind von Beugungsringen umgeben. Unten ist die lineare Abhängigkeit der Anzahl der Fluoreszenzereignisse pro Aufnahme mit der eingesetzten Konzentration während der Probenherstellung quantitativ dargestellt.

Abbildung und damit die Emission einzelner Moleküle. Die Dichte der Punkte entspricht der Erwartung gemäß einer Abschätzung anhand der Lösungskonzentration. Aus dem Gewichtsanteil $m_{\text{Emitter}}/m_{\text{Zeonex}}$ der zu untersuchenden Polymere bzw. Nanokristalle zur einbettenden Zeonex-Matrix lässt sich der mittlere Abstand d der Emitter abschätzen. Da die Tiefenauflösung des Mikroskops wesentlich geringer ist als die typische Filmdicke $t \approx 30$ nm, wird die Betrachtung auf zwei Dimensionen limitiert. Die Volumendichte der Emitter bezogen auf die Zeonex-Matrix beträgt¹⁷³:

$$\frac{N_{\text{Emitter}}}{V} = \frac{1}{d * d * t}$$

Mit der spezifischen Dichte $\rho_{\text{Zeonex}} = 1,01 \text{ g/cm}^3$ der Zeonex-Matrix, der Molmasse der zu untersuchenden Emitter M_{Emitter} und der Avogadro-Konstante N_A ergibt sich hierfür:

$$\frac{N_{\text{Emitter}}}{V} \approx \frac{N_{\text{Emitter}}}{V_{\text{Zeonex}}} = \frac{\rho_{\text{Zeonex}}}{M_{\text{Emitter}}} * \frac{m_{\text{Emitter}}}{m_{\text{Zeonex}}} * N_A$$

Hierbei beschreibt $m_{\text{Emitter}}/m_{\text{Zeonex}}$ das Gewichtsverhältnis der zu untersuchenden Emitter zum Zeonex in der eingesetzten Lösung. Letztlich ergibt sich für den mittleren Abstand der Emitter d :

$$d = \left(\frac{\rho_{\text{Zeonex}} * \frac{m_{\text{Emitter}}}{m_{\text{Zeonex}}} * N_A * t}{M_{\text{Emitter}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Für das in Kapitel 5 untersuchte Polyindenofluoren beträgt die Molmasse $M_{\text{Polyindenofluoren}} \approx 30.000 \text{ g/mol}$. Bei einer typischen eingesetzten Konzentrationen von 10^{-7} mg/ml Polyindenofluoren und 5 mg/ml Zeonex ergibt sich hieraus ein mittlerer Molekülabstand auf der Probenoberfläche von $d=9 \text{ }\mu\text{m}$. Wenn man dies mit der mittleren Fluoreszenzaufnahme aus Abbildung 3.6 vergleicht, erkennt man eine gute Übereinstimmung zur tatsächlich beobachteten Dichte der Fluoreszenzpunkte. Dies unterstreicht weiter, dass die Fluoreszenzpunkte aus Abbildung 3.6 tatsächlich der Emission *einzelner* Polymerketten zugeordnet werden können.

Abbildung 3.7 zeigt die zeitliche Fluktuation der Fluoreszenzintensität eines einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchens, wie sie in Kapitel 4 untersucht werden. Solche Datenreihen sind direkt aus Fluoreszenzmikroskopaufnahmen ähnlich denen in Abbildung 3.6 zu entnehmen. Ein solches „Blinken“ der Intensität ist typisch für die Emission einzelner Nanokristalle¹¹⁴, Polymerketten⁹⁰ und Farbstoffmoleküle²¹⁹. Die Auszeiten sind mit dunklen Zuständen verbunden, in denen das Molekül bzw. der Nanokristall nicht emittiert. Da die individuellen Intensitätsfluktuationen einzelner Emitter stochastisch auftreten, mitteln sie sich im Ensemble heraus. Damit ist das „Blinken“ ein weiteres wesentliches Merkmal für den Nachweis der Einzelmoleküldetektion.

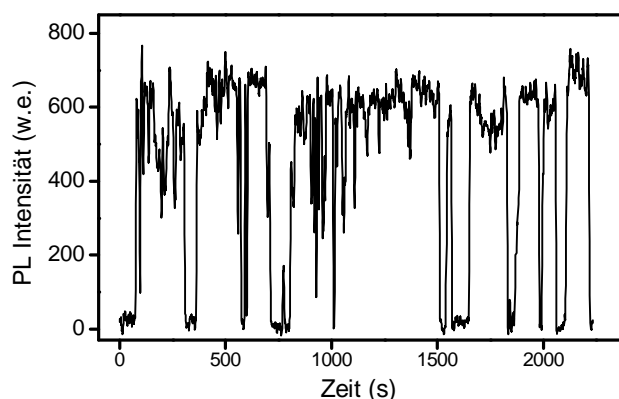


Abb. 3.7: Zeitlicher Verlauf der Emissionsintensität eines einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchens.

3.4.2 Spektroskopie der Emission einzelner Moleküle

Das Spektrum der Emission eines einzelnen Emitters kann wesentliche Informationen über die zugrunde liegenden photophysikalischen Prozesse liefern, die bei der alleinigen Detektion der Fluoreszenzintensität nicht offenbar werden¹⁶³. Das Prinzip, aus der Emission einzelner

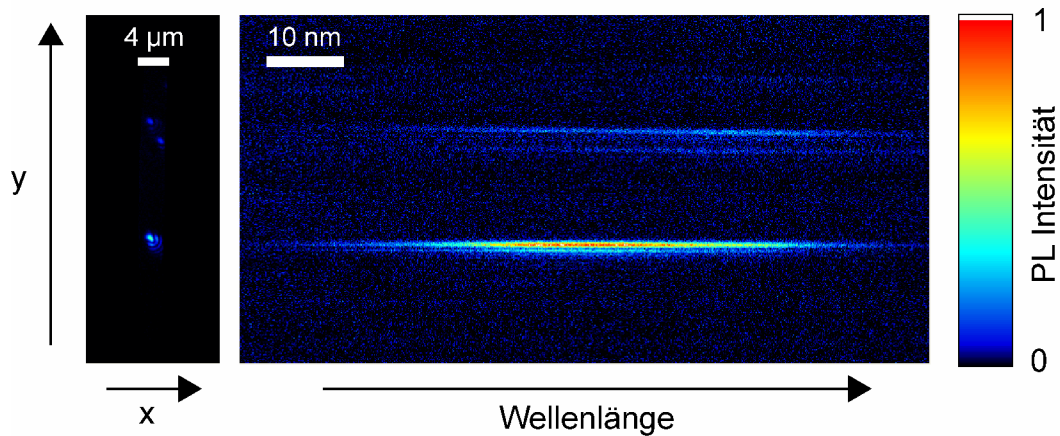


Abb. 3.8: Schematische Darstellung zum Ableiten eines Einzelmolekülemissionsspektrums (rechts) aus einer Fluoreszenzmikroskopaufnahme (links). Links ist die Fluoreszenz einzelner Nanokristalle bei fast geschlossenem Eintrittsspalt des Spektrometers gezeigt. Rechts ist die Emission derselben Emitter entlang der horizontalen Achse spektral aufgetrennt. Die Ortsauflösung der y-Achse bleibt erhalten, was eine Unterscheidung mehrerer Einzelmolekülspektren gleichzeitig ermöglicht. Die Intensität ist falschfarbenkodiert.

Polymermoleküle bzw. Nanokristalle ihr Spektrum zu extrahieren, ist in Abbildung 3.8 illustriert. Hierfür wird wie im bildgebenden Modus die Fluoreszenz der Probe auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet. Nun wird jedoch der Eintrittsspalt zu einem schmalen Schlitz verkleinert, welcher nur ein quasi-eindimensionales Abbild der Probe (entlang der y-Achse) hindurch lässt. Durch eine spektrale Auffächerung der Emission im Spektrometer wird die x-Achse des bildgebenden Modus durch eine Wellenlängen-Achse ersetzt. Integriert man nun über den Bereich der Emission in y-Richtung, erhält man das Spektrum des zu untersuchenden Emitters. Mit diesem Verfahren ist es aufgrund der nach wie vor vorhandenen Ortsauflösung entlang der y-Achse möglich, gleichzeitig die Spektren mehrerer Moleküle bzw. Nanokristalle aufzunehmen.

Abbildung 3.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der spektral aufgelösten Emission eines CdSe/CdS Nanostäbchens (vergleiche Kapitel 4) bei $T=25\text{ K}$ im Vergleich zur Emission eines Ensembles solcher Nanostäbchen. Die Emission des einzelnen Partikels ist wesentlich schmäler als die des Ensembles¹⁶⁵ und weist eine Dynamik auf¹⁶⁶, welche im Ensemble aufgrund der Mittelung über viele Emitter

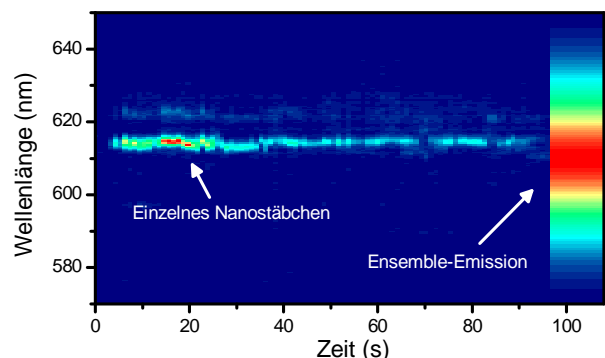


Abb. 3.9: Zeitlicher Verlauf der spektral aufgelösten Emission eines einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchens (bis $t=95\text{ s}$) und eines Ensembles der Nanostäbchen (ab $t=96\text{ s}$) bei 25 K . Die spektral deutlich schmalere Einzelpartikelemission weist im Gegensatz zum Ensemble eine zeitliche Dynamik in Emissionswellenlänge und Intensität auf.

verloren geht. Beides sind weitere wichtige Kriterien für die Identifizierung der Emission einzelner Moleküle bzw. Nanokristalle.

3.4.3 Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

Die polarisationsaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie erlaubt die Bestimmung der relativen Lage und Ausrichtung der Übergangsdipolmomente einzelner Emitter¹⁵⁰. Für multichromophore Systeme wie konjugierte Polymere⁹⁰ ist es so möglich, Informationen über ihre Konformation zu erhalten^{68,153,214}. Dies wird in Kapitel 5.4 ausgenutzt. Durch die Untersuchung des Polarisationsgrads der Emission eines einzelnen Moleküls erhält man eine Orientierungsinformation über den emittierenden Teil des Moleküls. Dies macht bei multichromophoren Systemen oft nur einen Teil der Gesamtstruktur aus^{68,153}, was Rückschlüsse auf intramolekulare Energietransferprozesse erlaubt. Dies ist Bestandteil von Kapitel 5.4.1.

Ein linearer Dipol absorbiert Licht, dessen elektrischer Feldvektor entlang seiner Dipolachse schwingt. Hierbei gilt für die Absorption Abs mit dem Feldvektor \vec{E} des einfallenden Lichtstrahls und dem Übergangsdipolmoment \vec{p} :

$$Abs \propto |\vec{E} \cdot \vec{p}|^2 \propto \cos^2 \phi_{E,p}$$

Sowohl die Chromophore konjugierter Polymere, als auch die in dieser Arbeit untersuchten Nanostäbchen weisen eine solche Präferenz in ihrer Absorption auf^{6,153}.

Damit ist es möglich, durch Drehen der Polariationsebene des anregenden Laserstrahls und gleichzeitigem Aufnehmen der Emission des zu untersuchenden Moleküls die Lage des Übergangsdipolmoments zu bestimmen^{153,214}. Dies ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Polymermoleküle weisen generell mehrere Chromophore auf⁹⁰. So ist es möglich, über den Grad der Anisotropie der Anregung die Konformation der einzelnen Polymerketten zu bestimmen¹⁵⁰. Dazu definiert man die Polarisationsanisotropie r zu:

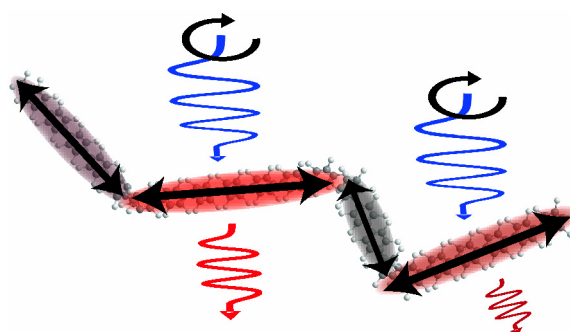


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der polarisationsaufgelösten Einzelmolekülspektroskopie am Beispiel einer konjugierten Polymerkette. Die einzelnen Chromophore absorbieren vorzugsweise Licht, dessen elektrischer Feldvektor parallel zur Längsachse des Chromophores liegt (diese sind rot eingefärbt). Durch Drehen der Polarisationssebene des anregenden Lichtes lässt sich daher anhand der Emissionsintensität der Kette, welche proportional zur Absorption ist, die Kettenkonformation abfragen.

$$r = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$

Hierbei ist I_{\max} bzw. I_{\min} die maximale bzw. minimale Fluoreszenzintensität bei einer kompletten Drehung des Polarisationswinkels der Anregung. Die Polarisationsanisotropie kann somit Werte zwischen null und eins annehmen, wobei null für die isotrope Absorption einer kollabierten Kette steht. Eine Polarisationsanisotropie von eins steht dagegen für eine gestreckte Kette, deren Chromophore alle dieselbe Ausrichtung haben.

Die Polarisationssebene der Emission kann mittels eines Polarisators analysiert werden. Da die einzelnen Chromophore konjugierter Polymere ebenso wie einzelne Farbstoffmoleküle generell linear polarisiertes Licht emittieren^{153,220}, kann man somit ihre Lage identifizieren. Damit kann die Anisotropie der Emissionspolarisation Informationen bezüglich der Anzahl der Emitter in einem Fluoreszenzpunkt, zum Beispiel mehrerer emittierender Chromophore auf einer Polymerkette, liefern, solange diese nicht perfekt auf einer Gerade angeordnet sind (siehe Abbildung 3.10).

Eine linear polarisierte Absorption und Emission sind weiterhin starke Kriterien für die Emission eines einzelnen Emitters.

3.4.4 Zeitaufgelöste Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie

3.4.4.1 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Die Fluoreszenzlebensdauer kann wichtige Informationen über die strahlenden und nichtstrahlenden Prozesse einzelner Emitter liefern^{123,221-223}. Hierbei ist das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (*time correlated single photon counting*, TCSPC) seit Jahren eine sehr wichtige Methode^{10,224}. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit eignet sie sich besonders für die Messung der Fluoreszenzzerfallskinetik einzelner Moleküle bzw. Nanokristalle. Ihr Prinzip basiert auf der präzisen Messung der Zeitdifferenz zwischen einem anregenden Laserpuls und einem Fluoreszenzphoton. In einem Histogramm aufgetragen, ergeben diese Start-Stopp-Zeiten den tatsächlichen Fluoreszenzzerfall des untersuchten Emitters (siehe Abbildung 3.11).

Aufgrund der Totzeit des Detektors muss die Wahrscheinlichkeit, dass pro Anregungspuls mehr als ein Photon den Detektor erreicht, klein sein, da ansonsten zwar das erste Photon detektiert werden würde, alle weiteren Photonen aber unregistriert blieben. Als Resultat wären

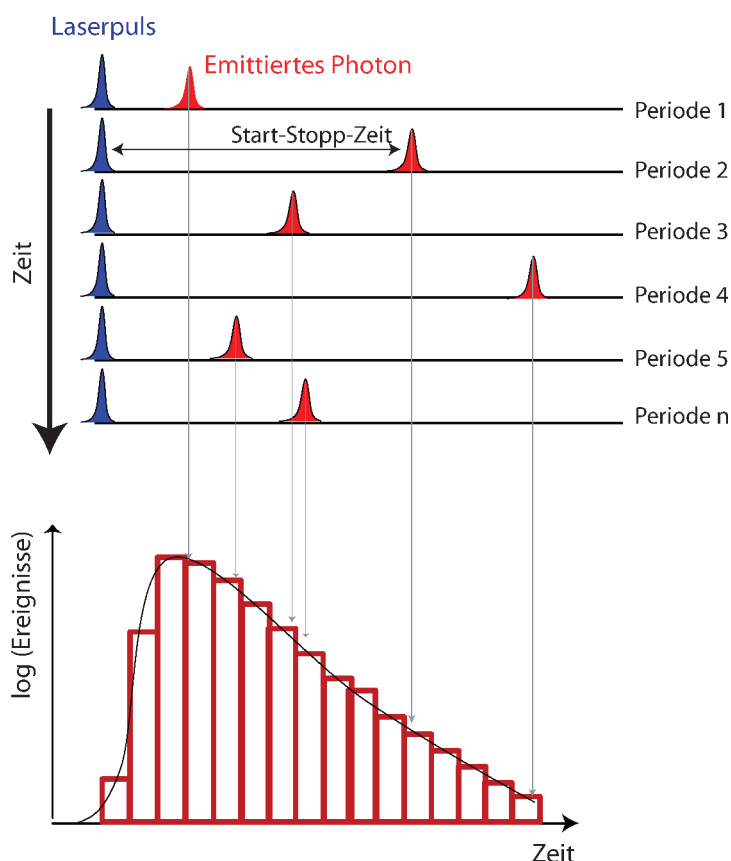


Abb. 3.11: Prinzip des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (*time correlated single photon counting*, TCSPC). Die Messung basiert auf der präzisen Bestimmung der Zeitdifferenz zwischen dem anregendem Laserpuls und einem detektierten Fluoreszenzphoton (Start-Stopp-Zeit). Werden diese Zeiten in einem Histogramm aufgetragen, erhält man den gesuchten Fluoreszenzzerfall (unten).

frühe Photonen überrepräsentiert und das Histogramm daher zu kürzeren Zeiten hin verschoben. Dieser Effekt wird Aufstauen (*engl. pile-up*) genannt. Daher darf die Zählrate der Photodiode bei maximal 1-5% der Wiederholrate des anregenden Lasers liegen. Dies wird aber aufgrund der niedrigen Photonenausbeute bei Einzelmolekülexperimenten generell erfüllt.

Um der Beschränkung der Detektionsrate bei Berücksichtigung des Aufstauens von Photonen entgegen zu wirken, wird oft mit einer hohen Wiederholrate des anregenden Lasers gearbeitet. Gleichzeitig bleibt die Detektionsrate der Fluoreszenzphotonen vergleichsweise niedrig. In der vorliegenden Arbeit sind Zählraten von 10^4 Photonen pro Sekunde bei Messungen an einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen typisch. Unter diesen Voraussetzungen ist es ineffizient, die Zeitmessung mit jedem Laserpuls zu starten. Daher verzögert man den Synchronisationsimpuls des Lasers soweit, dass er *nach* dem dazugehörigen Fluoreszenzphoton registriert wird. In diesem sogenannten umgekehrten Start-Stopp-Prozess (*engl. reverse start-stop*) dient also das Fluoreszenzphoton als Start-Signal, und der Synchronisationsimpuls des Lasers stoppt die Zeitzählung.

Die Antwortfunktion des Aufbaus ist zusammen mit einem typischen Fluoreszenzzerfall eines einzelnen Nanostäbchens in Abbildung 3.12 gezeigt. Die Zeitauflösung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten TCSPC-Aufbaus liegt bei etwa 670 ps. Die Zeitauflösung ist damit ausreichend für die Bestimmung der Lebensdauern einzelner Nanokristalle, welche im Bereich einiger Nanosekunden liegen^{221,223}. Die Fluoreszenzlebensdauer konjugierter Polymere liegt im Bereich einiger 100 ps^{68,225}, und kann daher nicht mit dem vorgestellten Aufbau bestimmt werden.

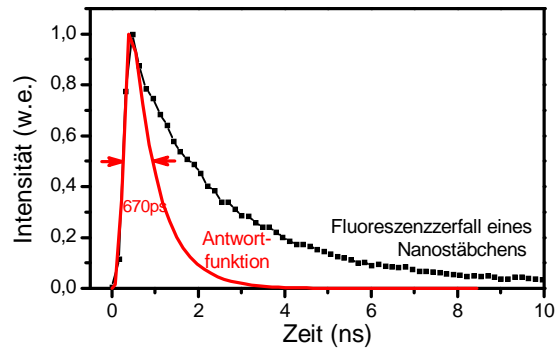


Abb. 3.12: Typischer Fluoreszenzzerfall eines einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchens (schwarz) und Antwortfunktion des Systems zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung.

3.4.4.2 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer mittels schnell schaltbarer Bildverstärker

Auch wenn die Methode des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens eine sehr hohe Detektionseffizienz aufweist, hat sie jedoch eine zu geringe Zeitauflösung für die Messung des Fluoreszenzzerfalls einzelner Polymerketten. Hier bieten sich schnell schaltbare Bildverstärker an. Diese sogenannten bildauflösenden Sekundärelektronenvervielfacher (*engl. Multi Channel Plate, MCP*) erlauben extrem kurze Belichtungszeiten von etwa 200 ps. Wird der Zeitpunkt der Belichtung relativ zum anregenden Laserpuls in kleinen Zeitschritten verschoben, lässt sich der Fluoreszenzzerfall abtasten. Damit lassen sich Zeitaufösungen im Bereich von 100 ps und weniger erzielen. Da dieses Verfahren bildauflösend ist, lässt sich, im Gegensatz zu der in Kapitel 3.4.4.1 beschriebenen Methode, der Fluoreszenzzerfall vieler Emittter gleichzeitig vermessen. Der Nachteil hierbei ist aber die wesentlich geringere Quanteneffizienz der Fluoreszenzdetektion, da die Quantenausbeute der Fluoreszenzkathode nur bei etwa 15 % liegt. Weiterhin stellen Degradation und Fluktuationen der Probenfluoreszenz ein großes Problem dar, da die Messung der zeitabhängigen Intensitätswerte sequentiell verläuft. So kann sich im Verlauf die Messung die zugrunde liegende Fluoreszenzkinetik ändern, was die Teile der Zerfallskurve unterschiedlich beeinflusst.

4 Elektrische Kontrolle des Energietransfers

Durch die Kombination von anorganischen und organischen Strukturen zu hybriden Systemen lassen sich funktionale Eigenschaften realisieren, welche die zugrunde liegenden Komponenten nicht aufweisen. In diesem Kapitel wird ein Donator-Akzeptor-System, bestehend aus elongierten kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen³² (Nanostäbchen) und organischen Farbstoffmolekülen, vorgestellt. Die Nanopartikel weisen im Vergleich zu den Farbstoffmolekülen einen sehr großen Absorptionsquerschnitt auf⁶ und dienen als eine Art Nanoantenne, die ein effizientes Photopumpen einzelner Farbstoffmoleküle ermöglicht. Dies ahmt das Prinzip der Lichtsammelkomplexe der Photosynthese⁷ künstlich nach. Die Energietransferanregung des Farbstoffs wird im Ensemble und auf der Ebene einzelner Moleküle nachgewiesen. Dabei werden Unordnungsphänomene deutlich, die im Ensemble verborgen bleiben: die Effizienz des Energietransfers fluktuiert lokal und zeitlich. So dient das hybride Donator-Akzeptor-System als Modellsystem zum Förster-Energietransfer. Die elongierten Nanostäbchen zeigen einen großen quantenbeschränkten Starkeffekt⁵. Dieser ermöglicht es, ihre Emissionswellenlänge mittels elektrischer Felder zu beeinflussen. Damit kann der spektrale Überlapp mit einem einzelnen absorbierenden Farbstoffmolekül gezielt kontrolliert werden. Hiermit gelingt es, den Energietransfer und letztlich die Emission des Farbstoffmoleküls elektrisch zu kontrollieren^{48,49}. Solche Nanokristall/Farbstoff-Systeme könnten als optoelektronische Bauelemente oder nanoskopische Sensoren für elektrische Felder in organischen Leuchtdioden^{20,59} oder auch in biologischen Zellmembranen²²⁶ eingesetzt werden. Da die feldabhängige Modulation der Farbstoffemission des Nanokristall/Farbstoff-Systems wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei herkömmlichen spannungssensitiven Farbstoffen⁵⁸, eröffnen sich zahlreiche Anwendungsperspektiven.

DNA-Brücken dienen zur Konjugierung von Nanokristallen mit einzelnen Farbstoffmolekülen. Dies ergibt definierte Donator-Akzeptor-Komplexe. Hieran wird gezeigt, dass der Energietransfer durch die energetische Unordnung des Ensembles limitiert ist und vom spektralen Überlapp der individuellen Emitter abhängt. Eine Prognose einer Energietransfereffizienz anhand von Ensemblespektren ist daher ungenau, da die typischen Ensembles von halbleitenden Nanokristallen²²⁷, Farbstoffen²²⁸, wie auch konjugierten Polymeren¹⁶⁶ durch Unordnungsphänomene inhomogen verbreitert sind. Dies hat zudem Implikationen für den Einsatz des Energietransfers als Längenmaßstab auf der Nanometer-Skala.

4.1 Energietransfer in einem hybriden Nanokristall/Farbstoff System

In diesem Kapitel sollen zunächst der Aufbau und die optischen Eigenschaften des verwendeten Hybridsystems bzw. der zugrunde liegenden Komponenten vorgestellt werden. Es folgt der Nachweis eines Energietransfers von den Nanokristallen zu organischen Farbstoffmolekülen anhand von Photolumineszenz- und Photolumineszenz-Anregungsspektren.

4.1.1 Materialien

Als Donatoren für den Energietransferprozess kommen halbleitende, elongierte CdSe/CdS Kern-Schale Nanostäbchen zum Einsatz⁶. Ihre Struktur ist in Abbildung 4.1 a)-c) mittels Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (TEM-Aufnahmen) verdeutlicht. Abbildung 4.1 a) zeigt die zugrunde liegenden CdSe-Kerne, um die wie in Abbildung 4.1 b) sichtbar eine elongierte CdS-Schale gewachsen wird. Die resultierenden Nanostäbchen besitzen eine Länge von 16 nm bei einem Durchmesser von 4 nm, wie aus der schematischen Darstellung in Abbildung 4.1 d) hervor geht.

Als Akzeptor dient der organische Farbstoff Hexacyanin^d (HIDCI, Lambdachrome LC7400)²²⁹. Seine Strukturformel ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Dieser Farbstoff, der auch als Laserfarbstoff eingesetzt wird²²⁹, ist strukturell mit dem Farbstoff Cy5 verwandt. Cy5 wird häufig in biologischen Systemen zum Markieren von DNA²³⁰, Proteinen²³¹ oder Zellen²³² verwendet. Seine Masse beträgt $M_w=510,16$ g/mol. Der Farbstoff ist in einer großen Zahl von

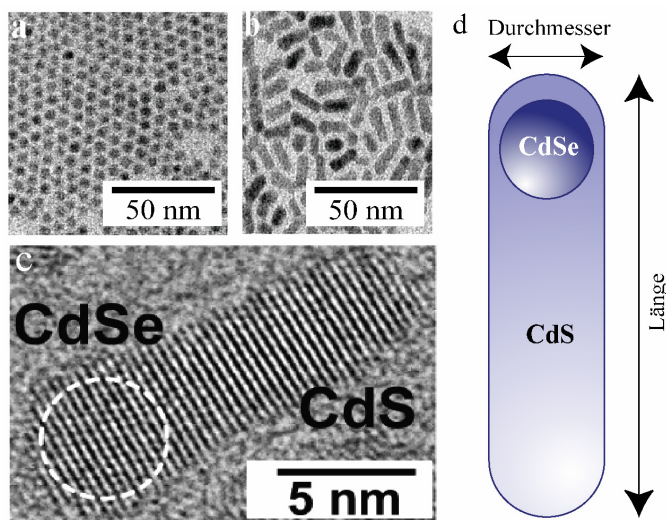


Abb. 4.1: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen zeigen die Struktur der verwendeten CdSe/CdS Kern-Schale Nanostäbchen (b) und c)) und der zugrunde liegenden CdSe-Kerne (a)). Eine schematische Darstellung der Geometrie mit dem Durchmesser 4 nm und der Länge 16 nm (Aspektverhältnis von 1:4) ist in d) gezeigt. a) bis c) sind von Talapin et al.⁶ entnommen.

^d 1,1',3,3',3',3'-Hexamethylindodicarbocyanin-Iodid

Lösungsmitteln löslich,
wobei im Rahmen dieser
Arbeit Chloroform und
Wasser zum Einsatz
kommen.

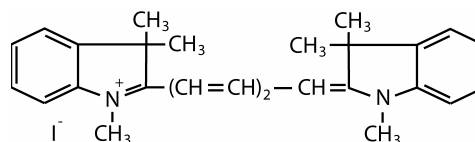


Abb. 4.2: Chemische Struktur des verwendeten Farbstoffakzeptors Hexacyanin.

Für die Charakterisierung und die elektrische Kontrolle des Energietransfers von den Nanostäbchen zum Farbstoff kommt ein hybrides Mischsystem beider Komponenten zum Einsatz. Hierbei werden die Nanostäbchen und der Farbstoff zusammen mit Polystyrol als inerte Matrix in Chloroform gemischt und mittels einer Lackschleuder auf ein Substrat aufgebracht.

4.1.2 Optische Eigenschaften der einzelnen Komponenten

Die Absorptions- und Emissionsspektren der verwendeten Nanostäbchen und des Farbstoffs sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Photolumineszenz wurde bei einer Temperatur von $T=50\text{ K}$ gemessen, um sie direkt mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 und 4.3 vergleichen zu können. Die Absorption wurde bei Raumtemperatur in Chloroform bestimmt. Die Nanostäbchen weisen die typische, spektral breite Absorption halbleitender Nanokristalle auf^{32,33}. Sie eignen sich aufgrund ihres großen Absorptionsquerschnitts^{6,43} und ihrer sehr stabilen Emission^{32,36} hervorragend als Donatoren in Energietransfer- und Lichtsammelkomplexen⁵²⁻⁵⁴. Erstmal werden elongierte Nanokristalle als Donatoren

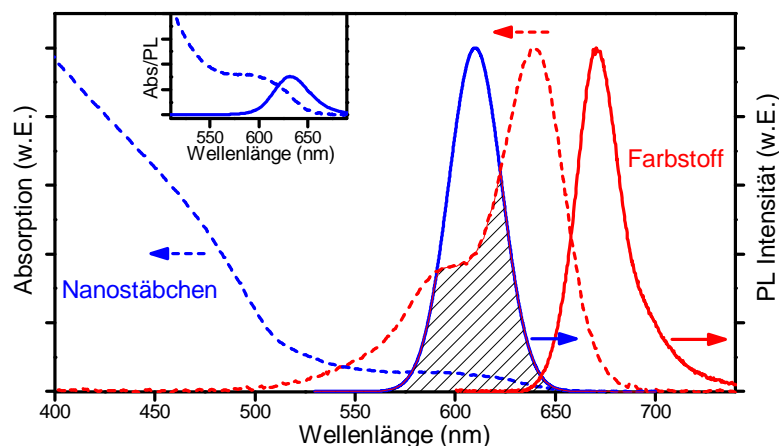


Abb. 4.3: Absorptions- und Emissionsspektren der verwendeten Nanostäbchen (blau) und des Farbstoffs (rot). Die Absorptionsspektren (gestrichelt) wurden in Chloroform bei Raumtemperatur gemessen. Die Emissionsspektren (durchgezogene Linien) wurden in einer Polystyrolmatrix bei 50 K gemessen, um eine Vergleichbarkeit zu den Messungen zur Kontrolle des Energietransfers zu gewähren. Die schwarz schraffierte Fläche kennzeichnet den spektralen Überlapp der Emission der Nanostäbchen mit der Absorption des Farbstoffs. Im Nebenbild ist ein Ausschnitt der Absorption bzw. Emission der Nanostäbchen dargestellt, der die exzitonen Merkmale und die Stokes-Verschiebung illustriert.

eingesetzt, deren länglich Schale nochmals die Absorption der Partikel erhöht⁶ und den quantenbeschränkten Starkeffekt im Vergleich zu sphärischen Partikeln vergrößert^{5,113}. Der Absorptionsquerschnitt der Nanostäbchen beträgt etwa $\sigma_{\text{Nanostäbchen}}=2,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ (bei $\lambda=458 \text{ nm}$)⁶ und liegt damit rund einen Faktor 50 über dem maximalen Absorptionsquerschnitt der verwendeten Farbstoffmoleküle von $\sigma_{\text{Farbstoff}}=4,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei $\lambda=640 \text{ nm}$)²²⁹. Die Emission der Nanostäbchen ist spektral schmal und symmetrisch und überlappt deutlich mit der Absorption des Farbstoffs. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für einen Energietransfer von den Nanostäbchen zum Farbstoff^{46,49,180}. Eine Abschätzung des Försterradius nach Gleichung 2.15 ergibt $R_0 \approx 6 \text{ nm}^e$. Wie im Laufe von Kapitel 4 gezeigt wird, kann der spektrale Überlapp und damit der Försterradius für die individuellen Donator-Akzeptor-Paare aber stark variieren⁴⁹. Die Farbstoffemission ist deutlich von der Emission der Nanostäbchen abgetrennt, sodass die Fluoreszenz beider Komponenten gut getrennt detektiert werden kann. Die spektral schmale Emission halbleitender Nanokristalle zeichnet sie damit weiter als hervorragende Donatoren aus. Ein wichtiges Kriterium bei der Wahl des Farbstoffakzeptors ist der geringe spektrale Überlapp der *Absorptionen* von Farbstoff und Nanostäbchen, was eine selektive Anregung beider Komponenten ermöglicht. Im Folgenden wird ausschließlich die direkte Anregung der Nanostäbchen bei $\lambda=458 \text{ nm}$ betrachtet. Der molare Extinktionskoeffizient des Farbstoffs ist hier etwa um den Faktor 30.000 geringer als der der Nanostäbchen^{49,51}. Somit fällt auch bei einem starken Überschuss an Farbstoffmolekülen ihre direkte Anregung gering aus. Die typischen Quanteneffizienzen der Nanostäbchen und des Farbstoffs liegen bei etwa 40 %⁶ bzw. 20 %^f.

4.1.3 Energietransfer im Ensemble

Abbildung 4.4 zeigt schematisch den Aufbau des hybriden Films, wie er für die folgenden Messungen in Kapitel 4.2 und 4.3 verwendet wird. Der mittlere Abstand zwischen den Nanostäbchen bzw. den Farbstoffmolekülen ergibt sich aus ihrer Konzentration in Lösung und kann somit leicht eingestellt werden. Typisch liegen die Farbstoffmoleküle im Abstand von einigen Nanometern (etwa 20 nm) in hoher Konzentration in einer Polystyrolmatrix. Die Nanostäbchen liegen in einer wesentlich niedrigeren Konzentration vor, ihr mittlerer Abstand

^e Hierfür wurden folgende Parameter herangezogen: Brechungsindex $n=1,57$. Quanteneffizienz der Nanostäbchen $Q_d=0,4$. Für eine statistische Ausrichtung zwischen Donator und Akzeptor ist $\kappa=2/3$. Extinktionsmaximum des Farbstoffs $\varepsilon_{\text{max}}=225.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Spektraler Überlapp aus Emissions- und Absorptionsspektren aus Abbildung 4.3.

^f Bestimmt durch Vergleich mit Rhodamin 6G, Quanteneffizienz $Q=0,8$.

beläuft sich typischerweise auf 500 nm bis 5 μm . Aufgrund der deutlich höheren Farbstoffdichte wird der für den Energietransfer entscheidende Abstand zwischen den Nanostäbchen und den Farbstoffmolekülen im Wesentlichen durch die Dichte der Farbstoffmoleküle bestimmt. Um Energietransferphänomene zu untersuchen, wird die Probe bei einer Wellenlänge von $\lambda=458\text{ nm}$ angeregt, was zu einer überwiegenden Anregung der Nanostäbchen führt (siehe vorhergehender Abschnitt). Diese können die Anregungsenergie zu einem benachbarten Farbstoffmolekül transferieren, was zu einer Emission im spektralen Bereich um $\lambda=675\text{ nm}$ führt, siehe Abbildung 4.4. Diese Energietransferanregung ist aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts der Nanostäbchen außerordentlich effizient.

Für die Charakterisierung des *Energietransfers* im *Ensemble* kommt ein hybrider Film zum Einsatz, für den die mittleren Abstände der Nanostäbchen bzw. Farbstoffmoleküle etwa 150 nm bzw. 20 nm betragen. Die relativen Anteile der Absorption der Nanostäbchen und des Farbstoffs in der Probe lässt sich aus dem molaren Mischungsverhältnis von Nanostäbchen zu Farbstoff (etwa 1 zu 50) und dem Verhältnis ihrer Absorptionsquerschnitte (etwa 50 zu 1) abschätzen. Hieraus folgt, dass die Absorption der Nanostäbchen bei $\lambda=458\text{ nm}$ und die Absorption des Farbstoffs

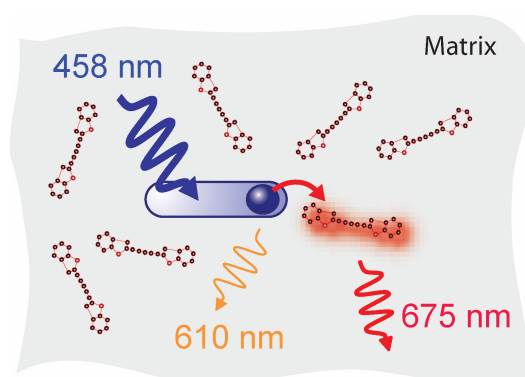


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des hybriden Probenaufbaus zur Realisierung eines Energietransfers von einzelnen Nanostäbchen (blau) zu einzelnen benachbarten Farbstoffmolekülen (rot). Typische Abstände zwischen den Nanopartikeln belaufen sich auf etwa 1 μm . Der Abstand zwischen den Farbstoffmolekülen liegt mit rund 20 nm weit darunter. Die Anregungs- und Emissionswellenlängen sind angegeben.

bei $\lambda=640\text{ nm}$ (Absorptionsmaximum) etwa gleich ist^g. In Abbildung 4.5 werden die optischen Eigenschaften des hybriden Nanostäbchen-Farbstoff-Mischsystems zusammengefasst. Abbildung 4.5 a) zeigt Raumtemperatur-Photolumineszenzspektren (Anregung bei $\lambda=458\text{ nm}$) für Polystyrolfilme, in die jeweils nur Nanostäbchen, nur Farbstoffmoleküle, bzw. ihr Gemisch eingebettet sind. Die Emission der Nanostäbchen ist um $\lambda=629\text{ nm}$ zentriert (blaue Kurve). Eine direkte Anregung des Farbstofffilms bei $\lambda=458\text{ nm}$ ergibt keine messbare Emission (rote Kurve). In der Emission der hybriden Probe (grün) erkennt man dagegen die spektralen Signaturen der Nanostäbchen (zentral um $\lambda=629\text{ nm}$,

^g Für die Herstellung des Films wurde ein Tropfen der Lösung auf einem Quarzsubstrat getrocknet. Dies resultiert in einer großen Filmdicke und erlaubt damit eine Ensemblemessung. Die niedrige optische Qualität des Films verbietet aber die Messung eines Absorptionsspektrums, welches von der Lichtstreuung dominiert wäre.

vergleiche blaue Kurve) und des Farbstoffs als Schulter bei $\lambda \approx 678$ nm. Dies legt die Energietransferanregung des Farbstoffs von den Nanostäbchen nahe.

Abbildung 4.5 b) zeigt ein Photolumineszenz-Anregungsspektrum der hybriden Probe. Hierfür wird die Emission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 710$ nm detektiert, bei der ausschließlich der Farbstoff emittiert. Wird die Anregungswellenlänge durchgefahen, erkennt man die spektralen Signaturen der Absorption der Nanostäbchen bis etwa $\lambda = 510$ nm und des Farbstoffs selbst ab $\lambda = 560$ nm. Die Detektion der Farbstoffemission zeigt somit die Absorption der Nanostäbchen auf. Dies signalisiert eindeutig den Energietransfer von den Nanostäbchen zum Farbstoff.

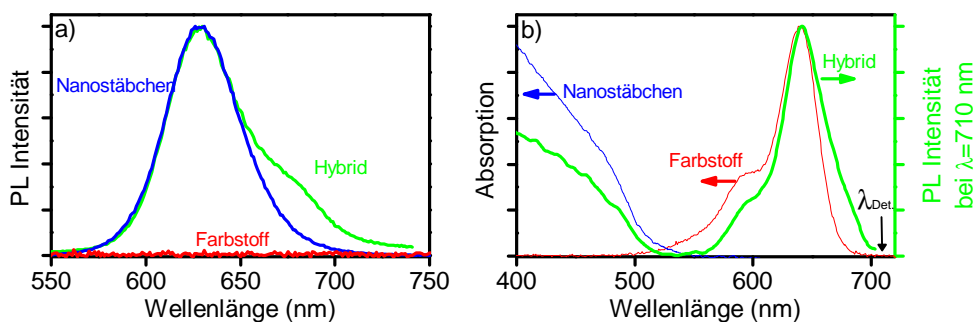


Abb. 4.5: Nachweis des Energietransfers von den Nanostäbchen zum Farbstoff im Ensemble. a) zeigt Photolumineszenzspektren der Nanostäbchen (blau), des Farbstoffs (rot) und eines Gemischs von Nanostäbchen und Farbstoffmolekülen (grün), jeweils verdünnt in einer Polystyrol-Matrix (Anregung bei $\lambda = 458$ nm). In b) ist die normierte Absorption der Nanostäbchen bzw. des Farbstoffs in blau bzw. in rot dargestellt. Das normierte Photolumineszenz-Anregungsspektrum (grün) zeigt die Emissionsintensität bei $\lambda = 710$ nm (ausschließlich Farbstoffemission) in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.

Im Photolumineszenz-Anregungsspektrum in Abbildung 4.5 b) weist die Farbstoffemission bei Anregung der Nanostäbchen ($\lambda = 458$ nm) 38 % der maximalen Intensität (entsprechend des Maximums der Farbstoffabsorption) auf. Da die relativen Anteile der Absorption der Nanostäbchen und des Farbstoffs in der verwendeten Probe etwa gleich sind (siehe oben), ist dies ein Maß für die Energietransfereffizienz von den Nanostäbchen zum Farbstoff für die verwendete Probe. Im Photolumineszenzspektrum des hybriden Systems in Abbildung 4.5 a) hat die Farbstoffemission aber mit 13 % nur einen sehr geringen Beitrag an der Gesamtemission. Aus dieser Diskrepanz zwischen dem Emissionsspektrum und dem Anregungsspektrum wird deutlich, dass der Energietransfer nur von einem Teil der Nanostäbchen zu einem Teil der Farbstoffmoleküle stattfindet: Während für das Photolumineszenzspektrum alle Nanostäbchen angeregt werden, ist das Photolumineszenz-Anregungsspektrum nur sensitiv gegenüber dem Anteil der Nanostäbchen, von denen die Anregung zu den untersuchten Farbstoffmolekülen übertragen wird.

4.2 Energietransfer auf der Ebene einzelner Nanostäbchen und Farbstoffmoleküle

In diesem Kapitel wird der Energietransfer von *einzelnen* CdSe/CdS Nanostäbchen zu *einzelnen* Farbstoffmolekülen nachgewiesen. Aufgrund der starken Absorption der Nanostäbchen, die als eine Art Lichtsammler dienen⁴⁹, ist effiziente Anregung individueller Farbstoffmoleküle möglich. Zunächst wird der Energietransfer von den Nanostäbchen zum Farbstoff mittels Fluoreszenzmikroskopie und zeitaufgelöster Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie demonstriert. Abschließend wird umfassend belegt, dass tatsächlich immer nur ein einzelnes Farbstoffmolekül mittels Energietransfer angeregt wird. Die Intensitätsdynamik der Fluoreszenz einzelner Nanostäbchen bzw. Farbstoffmoleküle weist zudem darauf hin, dass der spektrale Überlapp zwischen der Donatoremission und der Akzeptorabsorption zeitlich fluktuiert. Dies bleibt im Rahmen einer Ensemblespektroskopie verborgen.

4.2.1 Nachweis des Energietransfers mittels Fluoreszenzmikroskopie

Wird die Konzentration der Nanostäbchen im hybriden Film gegenüber der in Kapitel 4.1.3 verwendeten Probe reduziert, sodass ihr mittlerer Abstand wenige Mikrometer beträgt, ist eine optische Auflösung der Emission einzelner Nanostäbchen bzw. einzelner Farbstoffmoleküle möglich. Dies demonstrieren die Fluoreszenzmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.6. Die Anregungswellenlänge beträgt hierbei $\lambda=458$ nm, die Temperatur $T=50$ K. Bei dieser Temperatur lässt sich die Emission der Nanostäbchen spektral gut von der Emission des Farbstoffs trennen. Zudem erlaubt eine Temperatur um $T=50$ K die in Kapitel 4.3 beschriebene Kontrolle des Energietransfers. Der mittlere Abstand der Nanostäbchen wird für alle Aufnahmen konstant bei $1-2\ \mu\text{m}$ gehalten. Die Farbstoffkonzentration dagegen wird von oben nach unten erhöht, bis ihr mittlerer Abstand im Film nur noch $9\ \text{nm}$ beträgt.

Die linke Spalte zeigt die Emission der Nanostäbchen. Die Detektion der Photolumineszenz wurde hierfür mittels eines Bandpassfilters auf den Bereich von $\lambda=590..620\ \text{nm}$ eingeschränkt. In der rechten Spalte ist die Emission für $\lambda>675\ \text{nm}$ dargestellt, die dem spektralen Bereich der Farbstoffemission entspricht. Erkennt man in Abbildung 4.6 a) noch die unbeeinträchtigte Emission einzelner Nanostäbchen, nehmen Anzahl und Intensität der Fluoreszenzpunkte mit steigender Farbstoffkonzentration ab. Bei einem durchschnittlichen

Abstand der Farbstoffmoleküle von $\langle d \rangle = 9 \text{ nm}$ (Aufnahme e)) ist die Fluoreszenz der Nanostäbchen vollständig gelöscht. Als Ursache für die Abschwächung der Emission der Nanostäbchen liegt der Energietransfer zu Farbstoffakzeptoren nahe. Dieser wird aufgrund seiner R^{-6} -Abstandsabhängigkeit (siehe Kapitel 2.4) umso wahrscheinlicher, je dichter die Akzeptoren um die Nanostäbchen herum liegen¹⁸⁰. So stellt der Energietransfer einen zusätzlichen nichtstrahlenden Kanal zur Abregung der Nanostäbchen dar.

In der rechten Spalte von Abbildung 4.6 (Farbstoffemission) erkennt man, wie ein gleichmäßiger Hintergrund von Bild zu Bild zunimmt. Eine spektrale Auflösung kann zeigen, dass die Hintergrundemission dem Farbstoffensemble entspricht und daher von der direkten Anregung der Farbstoffmoleküle herrührt. Diese ist zwar pro Molekül ineffizient, erreicht aber aufgrund der hohen Dichte der Farbstoffmoleküle im Vergleich zu den Nanostäbchen eine messbare Intensität. Gleichzeitig kann man verfolgen, wie sich von Abbildung 4.6 g) bis i) diskrete Punkte ausbilden, um in Abbildung 4.6 j) im Hintergrund zu verschwinden. Diese Fluoreszenzpunkte stammen von der Emission von Farbstoff-

molekülen, die durch Energietransfer von benachbarten Nanostäbchen angeregt werden. Dies wird in Kapitel 4.2.3 durch eine spektrale Auflösung der hier gezeigten Fluoreszenzbilder untermauert und erlaubt neben weiteren Messungen eine Verifizierung der Energietransferanregung einzelner Farbstoffmoleküle. Schon hier sei erwähnt, dass es aufgrund der extremen Abstandsabhängigkeit des Energietransfers ($\sim R_{D-A}^{-6}$)¹⁸⁰ sehr wahrscheinlich ist, dass nur *ein*

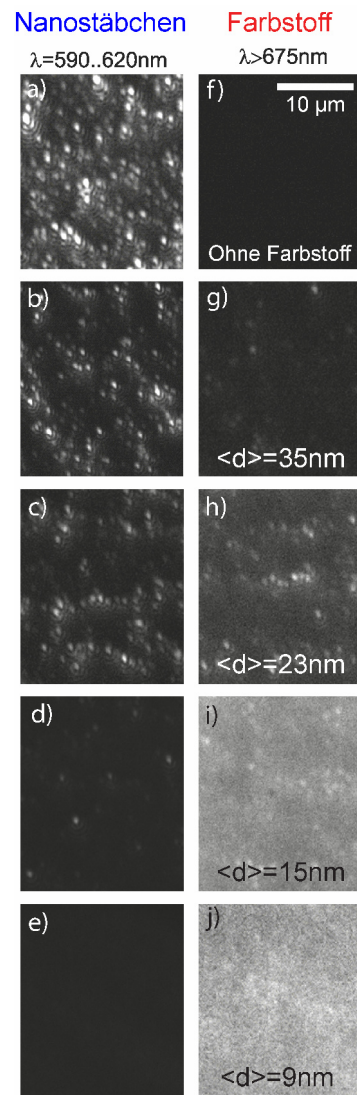


Abb. 4.6: Nachweis des Energietransfers von einzelnen Nanostäbchen zu benachbarten Farbstoffmolekülen mittels spektral selektierter Fluoreszenzmikroskopaufnahmen. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda = 458 \text{ nm}$ bei $T = 50 \text{ K}$. Links ist die Emission der Nanostäbchen (Donator), rechts die Emission des Farbstoffs (Akzeptor) gezeigt. Von oben nach unten nimmt die Konzentration der Farbstoffmoleküle im Film zu, die Konzentration der Nanostäbchen bleibt konstant. Die Konzentration der Farbstoffmoleküle ist durch ihren mittleren Abstand $\langle d \rangle$ gekennzeichnet.

benachbartes Farbstoffmolekül effizient angeregt wird, selbst wenn sich mehrere Moleküle in der unmittelbaren Umgebung eines Nanostäbchens befinden sollten.

Im Übergang von Abbildung 4.6 g) zu j) lässt sich gut erkennen, dass es eine optimale Farbstoffkonzentration für die Detektion des Energietransfers gibt. Ist die Konzentration der Farbstoffmoleküle niedrig (Abbildung 4.6 g)), ist der mittlere Abstand zwischen den Nanostäbchen und den Farbstoffmolekülen groß. In Folge wird ein Energietransferprozess sehr unwahrscheinlich und damit schwer zu beobachten. Ist die Farbstoffkonzentration sehr hoch, wie etwa in Abbildung 4.6 j), ist der Hintergrund der Farbstoffemission, bedingt durch eine direkte Anregung des Farbstoffs, stark. Daher kann die räumlich diskrete Emission einzelner Farbstoffmoleküle nicht mehr detektiert werden. Aus diesem Grund wurde für die Kapitel 4.2 und 4.3 stets ein typischer Farbstoffmolekülabstand von ungefähr 20 nm gewählt.

Da der Übergang des Löschens der Donatorfluoreszenz und des Erscheinens der diskreten Akzeptoremission kontinuierlich ist, kann eine Aggregation der Nanostäbchen bzw. der Farbstoffmoleküle ausgeschlossen werden. Zudem kann aufgrund der einbettenden Polystyrolmatrix als Abstandshalter auch ein Ladungstransfer zwischen den Nanostäbchen und den Farbstoffmolekülen ausgeschlossen werden²³³.

4.2.2 Zeitauflösung des Energietransfers im hybriden Nanokristall/Farbstoff-System

Die Fluoreszenzlebensdauer einzelner Nanostäbchen ist eine gute Messgröße für die Fluoreszenzlöschung¹⁰ als Nachweis des Energietransfers zu den Farbstoffakzeptoren. Die Nebenbilder in Abbildung 4.7 zeigen typische Fluoreszenzzerfallskurven einzelner Nanostäbchen, eingebettet in einer Polystyrolmatrix ohne (a, blau) und zusammen mit dem Farbstoff (b und c, rot)^h. Man erkennt eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer der Nanostäbchenemission in Anwesenheit von Farbstoffakzeptoren. Abbildung 4.7 a) zeigt die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer isolierter Nanostäbchen ohne Farbstoffakzeptoren. Die Emission der einzelnen Nanostäbchen weist eine mittlere Lebensdauer von $\tau \approx 2,5$ ns auf. Man erkennt an der Breite des Histogramms, dass die Lebensdauer stark von Nanostäbchen zu Nanostäbchen schwankt. Dies wird nur durch Messungen an einzelnen Partikeln deutlich,

^h Die Messungen zu den Abbildungen 4.7 und 4.8 wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Daniel Soujon durchgeführt.

und hat zahlreiche Ursachen: Der Durchmesser und die Länge eines jeden Nanostäbchens weisen einen leicht unterschiedlichen Wert auf^{5,227}; die dielektrische Umgebung ist für jedes Partikel verschieden^{11,110}; Art und Anzahl der (Oberflächen-) Defekte sind unterschiedlich²²⁷. All dies beeinflusst die strahlenden und nichtstrahlenden Prozesse, und damit die Fluoreszenzlebensdauer der Nanostäbchen^{5,50,51,227}.

Abbildungen 4.7 b) und c) zeigen, wie sich die Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Nanostäbchen in Gegenwart der Farbstoffakzeptoren zu kürzeren Zeiten hin verschieben. Dies weist den Einfluss des Energietransfers als einen zusätzlichen nichtstrahlenden Kanal nach und entspricht der Beobachtung der Fluoreszenzlöschung in Kapitel 4.2.1. Im Histogramm der Fluoreszenzlebensdauern erkennt man im Übergang von Abbildung 4.7 a) zu b), dass die Breite der Verteilung σ etwa gleich bleibt, die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer $\langle\tau\rangle$ sich aber zu kürzeren

Zeiten hin verschiebt. Daraus folgt, dass die relative Streuung $\sigma/\langle\tau\rangle$ der Fluoreszenzlebensdauer der Nanostäbchen in Gegenwart des Farbstoffs zunimmt. Dies illustriert den zusätzlichen Einfluss des Energietransfers als nichtstrahlenden Kanal, welcher von Nanostäbchen zu Nanostäbchen aufgrund von variablem Abstand und Ausrichtung zu benachbarten Farbstoffmolekülen unterschiedlich ist und damit die Unordnung der Fluoreszenzlebensdauern der Nanostäbchen erhöht. In Abbildung 4.7 c) ist das Histogramm aufgrund der limitierten Messgenauigkeit kurzer Fluoreszenzzerfälle (siehe auch Kapitel 3.4.4) wieder verschmälert, dennoch nimmt die relative Streuung $\sigma/\langle\tau\rangle$ weiter zu.

Einen eindeutigen Nachweis des Energietransfers von den Nanostäbchen zum Farbstoffmolekül liefert letztlich die zeitlich aufgelöste Fluoreszenzdynamik des Farbstoffakzeptors^{51,64,68,191}. Die typische Fluoreszenzzerfallskinetik zweier Farbstoff-

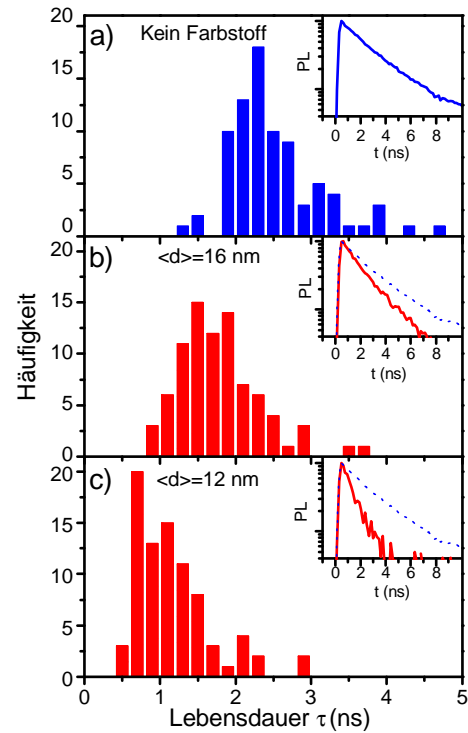


Abb. 4.7: Fluoreszenzlebensdauer einzelner Nanostäbchen, eingebettet in einer Polystyrolmatrix mit unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen bei $T=50\text{ K}$ und einer Anregungswellenlänge von $\lambda=458\text{ nm}$. In a) ist kein Farbstoffakzeptor vorhanden, der mittlere Abstand der Farbstoffmoleküle $\langle d \rangle$ in b) und c) beträgt 16 nm bzw. 12 nm . Die Nebensbilder stellen typische Fluoreszenzzerfälle dar, wobei die blauen Kurven der Situation ohne Farbstoffakzeptor entsprechen. (In Zusammenarbeit mit Daniel Soujon.)

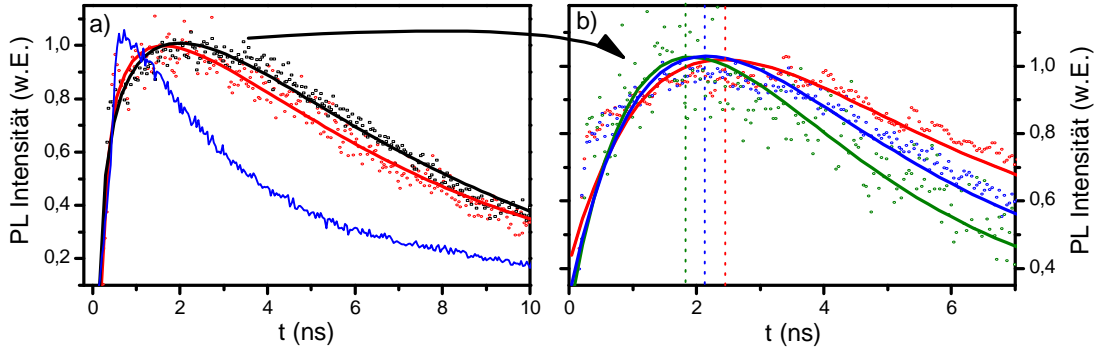


Abb. 4.8: Typische Fluoreszenzdynamik des Farbstoffs unter Energietransferanregung von den Nanostäbchen ($T=50$ K, Anregung der Nanostäbchen bei $\lambda=400$ nm). In a) zeigen die rote und die schwarze Kurve zwei Beispiele der Zerfallskinetik einzelner Farbstoffmoleküle. Die blaue Kurve beschreibt zum Vergleich den Fluoreszenzzerfall des direkt angeregten Farbstoffensembles. In b) ist die Zerfallskinetik eines einzelnen via Energietransfer angeregten Farbstoffmoleküls zu verschiedenen Zeiten gezeigt. Die senkrechten Linien markieren den Zeitpunkt der Intensitätsmaxima und dienen als Orientierungshilfe. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung an die Daten nach einem einfachen Modell, siehe Text (In Zusammenarbeit mit Daniel Soujon).

moleküle unter Anregung der Nanostäbchen bei $\lambda=458$ nm und folgendem Energietransfer ist in Abbildung 4.8 a) gezeigt. Hierfür liegen die mittleren Abstände der Nanostäbchen bei $2\ \mu\text{m}$ bzw. der Farbstoffmoleküle bei etwa 14 nm. Die Emission des Farbstoffs wird spektral mittels eines Interferenzfilters selektiert (Transmission $\lambda>675$ nm). Zur Referenz ist zusätzlich die Zerfallskinetik des direkt angeregten Farbstoffensembles dargestellt. Die Farbstoffmoleküle zeigen unter Energietransferanregung im Vergleich zu direkten Anregung eine deutliche Verzögerung des Anstiegs ihrer Photolumineszenz (etwa 2 ns) sowie einen verlängerten Zerfall. Die Moleküle werden also nicht instantan durch den Laserpuls, sondern zeitlich verzögert angeregt. Dies weist klar den Energietransfer nach: Die Farbstoffmoleküle werden kontinuierlich, im Laufe der Lebensdauer der Nanostäbchen, von ihnen „gefüttert“. Die verlängerte Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffs ergibt sich damit aus einer Faltung der Lebensdauer der Nanostäbchen mit der Energietransferrate und ihrer intrinsischen Fluoreszenzlebensdauer⁵⁰. Aus den Anstiegszeiten der Fluoreszenz der Farbstoffmoleküle lässt sich die Energietransferrate ermitteln^{50,51}. Die entsprechenden Differentialgleichungen für die Populationen des Donators L_D und des Akzeptors L_A ergeben sich aus der Zerfallsrate des Donators k_D , der Zerfallsrate des Akzeptors k_A und der Energietransferrate k_{ET} :

$$\begin{aligned}\frac{dL_D}{dt} &= -(k_D + k_{ET})L_D \\ \frac{dL_A}{dt} &= k_{ET}L_D - k_AL_A\end{aligned}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichungen ergibt für die Population L_A :

$$L_A(t) = \frac{L_{D,0} \cdot k_{ET}}{k_D - k_A + k_{ET}} \cdot \left(1 - e^{-(k_D - k_A + k_{ET})t}\right) \cdot e^{-k_At}$$

Hier wurde $L_{A,0}=0$ verwendet, da die direkte Anregung des Farbstoffs nur extrem geringen ist. Man erkennt, dass sich die Akzeptorpopulation aus einer mit der Zeit zunehmende Komponente und einer abklingenden Komponente zusammensetzt. Dieses einfache Modell erlaubt eine gute Anpassung an die Messdaten, siehe Abbildung 4.8. Leitet man die Lösung $L_A(t)$ dieser Differentialgleichung nach t ab und bestimmt die Zeit t_{max} , an dem $L_A(t)$ sein Maximum hat, erhält man^{50,51}:

$$t_{max} = \frac{1}{k_D - k_A + k_{ET}} \ln \left(\frac{k_A}{k_D + k_{ET}} \right)$$

Wenn man hierzu die Lebensdauer des anregenden Nanostäbchens zu $\tau_D \approx 2,5$ ns und die Lebensdauer des Farbstoffs zu $\tau_A \approx 3$ ns annimmt⁵⁰, ergibt sich für das in Abbildung 4.8 a) durch die schwarze Kurve dargestellte Farbstoffmolekül eine Energietransferzeit von $\tau_{ET} \approx 3,5$ ns⁵⁰. Dies entspricht nach Gleichung 2.18 einer Energietransfereffizienz von etwa 40 %. An dieser Stelle soll bemerkt werden, dass die Energietransferraten der individuellen Nanostäbchen-Farbstoff-Paare untereinander stark variieren^{50,51}. Dies ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Abstände und Ausrichtungen leicht einsichtig. Die aus Abbildung 4.8 folgenden Energietransfereffizienzen sind im Vergleich zur typischen Energietransfereffizienz des hybriden Systems ausgesprochen niedrig. Daher erlauben sie eine deutliche Auflösung des Anstiegs der Akzeptorfluoreszenz. Es wurden aber auch wesentlich schnellere und daher effizientere Energietransferprozesse beobachtet.

Abbildung 4.8 b) zeigt, dass sich die Fluoreszenzkinetik der Moleküle und damit die Effizienz des Energietransfers vom Nanostäbchen zum Farbstoff mit der Zeit ändert. Da Ausrichtung und Abstand für das betrachtete Nanostäbchen/Farbstoff-Paar konstant bleiben, weist dies auf einen zeitlich fluktuierenden spektralen Überlapp hin, der die Energietransferrate beeinflusst (vergleiche Kapitel 2.4). Dies legt nahe, dass der Energietransfer zu einem *einzelnen* Farbstoffmolekül stattfindet, da sich in einem Ensemble an Farbstoffakzeptoren spektrale Fluktuationen zwischen dem Donator und den Akzeptoren ausgleichen würden. Dies soll im folgenden Kapitel ausführlich belegt werden.

4.2.3 Nachweis der Energietransferanregung einzelner Farbstoffmoleküle

Die Ergebnisse der Fluoreszenzmikroskopie und der zeitlichen Kinetik des Energietransfers haben schon erste Hinweise darauf gegeben, dass *einzelne* Farbstoffmoleküle von benachbarten Nanostäbchen angeregt werden. Dies wird in diesem Kapitel anhand von spektral- und polarisationsauflösenden Messungen bestätigt.

Spektroskopie der Emission der Nanostäbchen und Farbstoffmoleküle

In Kapitel 4.2.1 wurde der Energietransfer mittels Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen demonstriert. Löst man die in Abbildung 4.6 gezeigten Aufnahmen der Farbstoffemission spektral auf, lässt sich verifizieren, dass die Identifikation der diskreten Fluoreszenzpunkte aus den Abbildungen 4.6 g) bis i) als Emission *einzelner* Farbstoffmoleküle korrekt ist.

In Abbildung 4.9 ist oben die spektral aufgelöste Emission eines Farbstoffensembles gezeigt. Die Emission ist räumlich gleichmäßig (in y-Richtung) und zeigt in x-Richtung die spektralen Merkmale des Farbstoffensembles aus Abbildung 4.3. Unten ist die Emission des hybriden Films unter Anregung der Nanostäbchen bei $\lambda=458$ nm dargestellt, wobei ein Langpassfilter die Emission der Nanostäbchen ausblendet. Auch hier erkennt man die glatte Hintergrundemission, welche durch eine (prinzipiell unerwünschte) direkte Anregung des Farbstoffensembles im hybriden Film hervorgerufen wird. Gleichzeitig stellen die diskreten Linien, welche den Hintergrund überlagern, die Emission einzelner Farbstoffmoleküle dar, die von benachbarten Nanostäbchen angeregt werden. Abbildung 4.10 stellt typische Fluoreszenzspektren eines einzelnen Nanostäbchens (blau) und eines Farbstoffmoleküls (rot) gegenüber. Die Anregungswellenlänge beträgt jeweils $\lambda=458$ nm. Die Spektren wurden bei $T=50$ K gemessen und sind aus spektral aufgelösten Aufnahmen, wie sie in Abbildung 4.9 für den Farbstoff gezeigt sind, gewonnen.

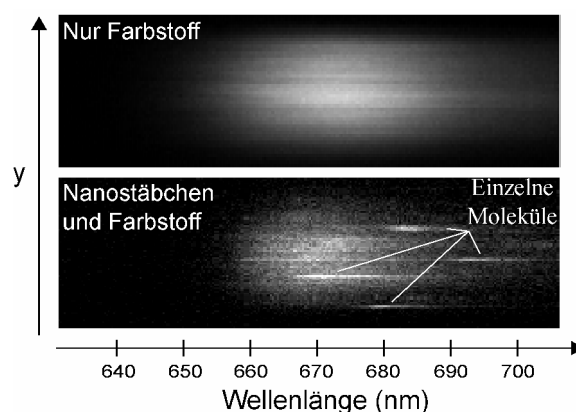


Abb. 4.9: Spektral aufgelöste Farbstoffemission als Nachweis des Energietransfers von einzelnen Nanostäbchen zu benachbarten Farbstoffmolekülen bei $T=50$ K. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda=458$ nm. Oben ist die Emission eines reinen, in Polystyrol verdünnten Farbstofffilms gezeigt. Unten ist die typische Emission eines Nanostäbchen-Farbstoff-Films dargestellt. Ein Langpassfilter entfernt die Emission der Nanostäbchen in der unteren Aufnahme.

Beide Spektren sind durch ein globales Emissionsmaximum gekennzeichnet. Im Falle der Emission der Nanostäbchen folgt etwa 7 nm rotverschoben ein weiteres, schwächer ausgeprägtes Maximum. Dieses entspricht der zusätzlichen Emission eines longitudinalen optischen (LO-) Phonons und daher einer niedrigeren Photonenenergie. Für CdSe liegt die LO-Phononenergie bei 27 meV^{234} . Dies stimmt mit dem gezeigten Spektrum überein. Damit ist eine Zuordnung des Spektrums der Emission der Nanostäbchen möglich.

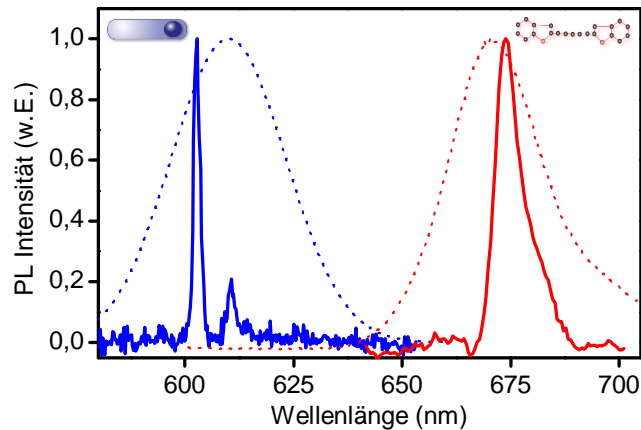


Abb. 4.10: Typische Emissionsspektren eines einzelnen Nanostäbchens (blau) und eines einzelnen Farbstoffmoleküls (rot) bei $T=50 \text{ K}$. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda=458 \text{ nm}$. Das Farbstoffmolekül wird in diesem Fall durch einen Energietransfer von einem Nanostäbchen angeregt. Als Referenz sind die Ensemblespektren der Nanostäbchen und des Farbstoffs gepunktet eingezeichnet.

Das Intensitätsmaximum der Farbstoffemission ist im Vergleich zur Emission der Nanostäbchen spektral breiter und deutlich rotverschoben. Die Breite resultiert aus der Kopplung an niederenergetische Molekülschwingungen²³⁵. Die flexible Struktur des verwendeten Hexacyanin-Farbstoffs und die einbettende amorphe Matrix verstärken diese Kopplung²³⁶. Die Spektren der Nanostäbchen unterscheiden sich demnach von den Spektren des Farbstoffs deutlich hinsichtlich Emissionswellenlänge, Linienbreite und vibronischer Progression. Somit ist eine eindeutige Unterscheidung der Emission der Nanostäbchen und der Farbstoffmoleküle möglich.

Zusätzlich sind in Abbildung 4.10 Ensemble-Emissionsspektren der Nanostäbchen und des Farbstoffs gepunktet gezeigt, die spektral wesentlich breiter als die schmalen Emissionslinien der Einzelemitterspektren sind. Die schmalen Spektren sind damit ein starker Hinweis für die Emission *einzelner* Nanostäbchen bzw. Farbstoffmoleküle im hybriden Film, deren Emissionswellenlängen über die gesamte Breite des Ensembles verteilt sind.

Einen endgültigen Nachweis der Energietransferanregung eines *einzelnen* Farbstoffmoleküls bildet die in Abbildung 4.11 dargestellte zeitliche Dynamik der spektral aufgelösten Emission eines solchen Farbstoffakzeptors. Man erkennt hierbei sowohl Intensitätsfluktuationen als auch eine zeitlich variierende Emissionswellenlänge. Die Fluktuationen der

Fluoreszenzintensität als typischer Hinweis auf die Emission eines einzelnen Emitters können zunächst auch durch eine fluktuierende Quanteneffizienz („Blinken“) des Nanostäbchen als Donator erklärt werden¹¹⁴. Die *spektrale* Dynamik dagegen ist intrinsisch an die photophysikalischen Eigenschaften des Akzeptors geknüpft, und wird nur bei der Beobachtung eines einzelnen Emitters sichtbar.

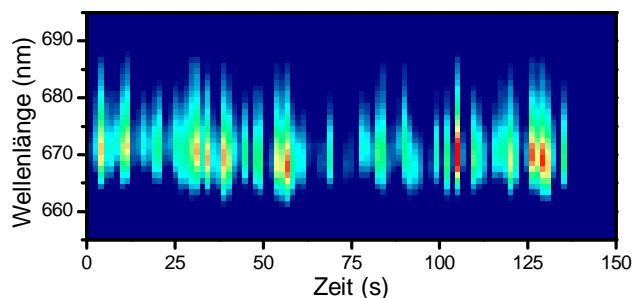


Abb. 4.11: Zeitliche Dynamik der spektral aufgelösten Emission eines Farbstoffmoleküls, das mittels Energietransfer von einem einzelnen Nanostäbchen angeregt wird (T=50 K).

Analyse der Intensitätsfluktuationen von Donator und Akzeptor

Abbildung 4.12 a) zeigt die Intensitätsfluktuationen eines einzelnen Nanostäbchen-Donators im hybriden System. Hierbei kam eine sehr hohe Farbstoffakzeptor-Konzentration (mittlerer Molekülabstand 6 nm) zum Einsatz, womit es wahrscheinlich ist, dass mehrere Farbstoffmoleküle in der direkten Umgebung eines Nanostäbchens liegen und als Akzeptor dienen können. Die Intensitätsfluktuationen sind im hybriden System wesentlich ausgeprägter als bei isolierten Nanostäbchen, deren typische Dynamik exemplarisch im Nebenbild von Abbildung 4.12 dargestellt ist. Damit lassen sich die Farbstoffakzeptoren als Ursache für die erhöhten Fluktuationen verantwortlich machen. Man erkennt, dass die Emissionsintensität des Nanostäbchens stufenweise zunimmt (bei t=150 s und bei t=470 s). Eine mögliche Erklärung

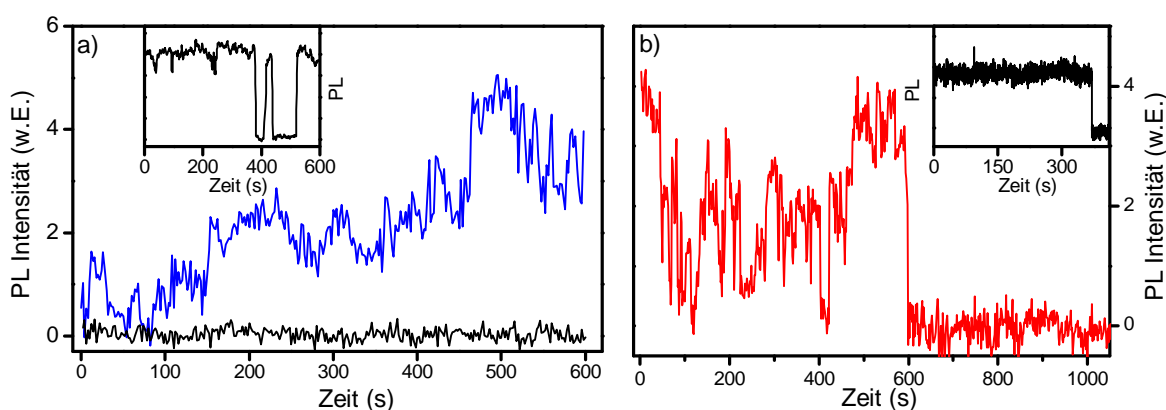


Abb. 4.12: Zeitliche Entwicklung der Emissionsintensität a) eines einzelnen Nanostäbchens und b) eines einzelnen Farbstoffmoleküls im hybriden System bei 50 K. Die Anregungswellenlänge beträgt jeweils $\lambda=458$ nm. Dies entspricht einer direkten Anregung der Nanostäbchen bzw. einer Energietransferanregung des Farbstoffs. Die Nebenbilder zeigen zum Vergleich jeweils die typische Intensitätsdynamik a) eines isolierten Nanostäbchens und b) eines direkt angeregten Perylen-Farbstoffmoleküls. In a) kam eine sehr hohe Farbstoffakzeptor-Konzentration (mittlerer Molekülabstand 6 nm) zum Einsatz, womit mehrere Moleküle in der direkten Umgebung eines Nanostäbchens liegen können. Die schwarze Kurve in a) repräsentiert das Rauschniveau der Messung als Referenz.

ist das plötzliche, irreversible Ausbleichen eines Farbstoffakzeptormoleküls, was zu einer reduzierten Fluoreszenzlöschung des Nanostäbchens und damit seiner verstärkten Emission führt.

Auch die Intensitätsdynamik des via Energietransfer angeregten Farbstoffakzeptors (siehe Abbildung 4.12 b)) ist durch starke Fluktuationen gezeichnet. Da eine direkte Anregung des Hexacyanin-Farbstoffs für eine Einzelmolekülspektroskopie im Rahmen der verfügbaren Lasersysteme (siehe Kapitel 3) nicht effizient ist, wird zum Vergleich ein direkt angeregter Perylen-Farbstoff⁶⁸ gezeigt. So erkennt man, dass die Energietransferanregung die Ursache für die starken Schwankungen der Emissionsintensität ist. Das plötzliche Ausbleichen der Farbstoffemission bei $t=600$ s ist ein weiteres starkes Kriterium für die Emission einzelner Moleküle¹⁷⁹. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass Cy5-Farbstoffe und Derivate unter optischer Anregung einen Übergang zwischen verschiedenen isomeren Konformation zeigen können, wobei das trans-Isomer keine Fluoreszenz zeigt^{237,238}. Auch wenn es keinen Hinweis dafür gibt, dass die dunklen Zustände in Abbildung 4.12 b) von solchen geometrischen Konformationsänderungen herrühren, kann ihr Einfluss nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Der Abstand und die Ausrichtung zwischen den Nanostäbchen und Farbstoffmolekülen sind im Film eingefroren. Daher lassen sich die starken Intensitätsfluktuationen der Emission der Nanostäbchen und der Farbstoffmoleküle im hybriden System nur mit zeitlichen Variationen des spektralen Überlapps zwischen Donator und Akzeptor und damit Fluktuationen der Energietransfereffizienz erklären.

Analyse der Emissionspolarisation der Farbstoffakzeptoren

Ein letzter Nachweis der Anregung einzelner Farbstoffmoleküle kommt aus der Analyse des Polarisationsgrads ihrer Emission. Abbildung 4.13 zeigt die Emission eines Farbstoffakzeptors als Funktion des Winkels eines

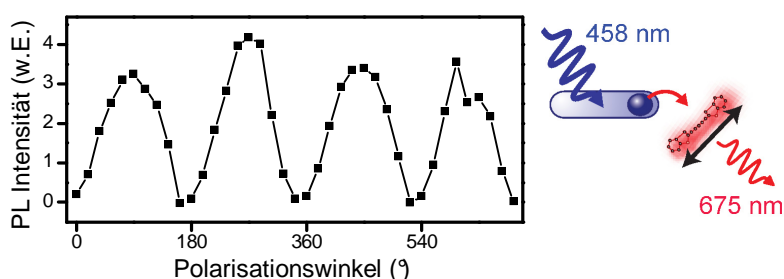


Abb. 4.13: Polarisationsanisotropie der Emission des Farbstoffs unter Energietransferanregung ($\lambda_{\text{Laser}}=458$ nm) von einem Nanostäbchen. Während der Messung wird im Emissionspfad ein Polarisator gedreht.

Folienpolarisators als Analysator. Die starke Modulation der Fluoreszenzintensität weist die

anisotrope Emission eines linearen Übergangsdipolmoments nach. Dies ist typisch für die Emission eines einzelnen Farbstoffmoleküls²³⁹.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel nachgewiesen werden, dass im vorgestellten hybriden System ein Energietransfer von isolierten Nanostäbchen hin zu *einzelnen* benachbarten Farbstoffmolekülen beobachtet werden kann. Die Energietransfereffizienz schwankt sowohl zeitlich als auch zwischen individuellen Donator-Akzeptor-Paaren. Als Ursache können neben unterschiedlichem Abstand und Ausrichtung der zeitlich fluktuierende *individuelle spektrale Überlapp* der Emission eines *einzelnen* Nanostäbchens mit der Absorption eines *einzelnen* Farbstoffmoleküls ausgemacht werden.

4.3 Elektrische Kontrolle des Energietransfers

In diesem Kapitel wird die elektrische Kontrolle des Energietransfers von einem Nanostäbchen zum Farbstoffakzeptormolekül demonstriert. Hierbei führt ein elektrisches Feld aufgrund des quantenbeschränkten Starkeffekts der Nanostäbchen zu einer Verschiebung ihrer Emissionswellenlänge. Dies kontrolliert die für den Energietransfer notwendige Resonanzbedingung zwischen Donator und Akzeptor und damit den Transfer der Anregung.

4.3.1 Prinzip der elektrischen Kontrolle des Energietransfers

Die Effizienz des Energietransfers hängt vom Donator-Akzeptor-Abstand, der Ausrichtung ihrer Übergangsdipolmomente und dem spektralen Überlapp der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption ab¹⁸⁰, siehe auch Kapitel 2.4. Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit dient der Energietransfer als „Längenmaßstab auf der Nanometer-Skala“^{12,13,240} zur Untersuchung von Protein-Strukturen¹⁶, deren Faltungsdynamik²⁴¹ oder des Bindens von fluoreszenzmarkierten Antikörpern an die entsprechenden Antigene^{11,46,240}. Hierbei ist es der *Abstand* von Donator und Akzeptor, der die Effizienz des Energietransfers bestimmt¹⁸⁰. Zudem kann die Emission individueller Emitter durch Konformationsänderungen kontrolliert werden. Hier kann entweder in einem Makromolekül der Abstand zwischen einer Donatorgruppe und einer Akzeptorgruppe manipuliert werden²⁴², oder die Konformationsänderung des Moleküls selber bestimmt die Effizienz seiner Fluoreszenz²³⁷. Es wurde theoretisch beschrieben, dass inhomogene elektrische Felder durch Ausnutzung des Starkeffekts die kohärente Kopplung zwischen zwei Farbstoffmolekülen beeinflussen kann²⁴³.

Hier wird die direkte elektrische Manipulation des spektralen Überlapps zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption und damit die Kontrolle des Energietransfers demonstriert^{48,49}. Dieses Prinzip ist schematisch in Abbildung 4.14 dargestellt. Der ausgeprägte quantenbeschränkte Starkeffekt der

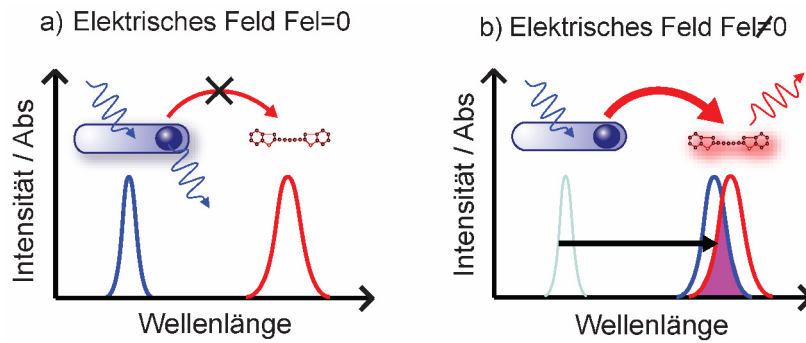


Abb. 4.14: Prinzip der elektrischen Kontrolle des Energietransfers. Ohne ein elektrisches Feld F (a) überlappt die Emission des Nanostäbchens (blau) nicht mit der Absorption eines benachbarten Farbstoffmoleküls (rot). Daher kann kein Energietransfer stattfinden. In b) führt ein angelegtes elektrisches Feld aufgrund des quantenbeschränkten Starkeffekts zu einer spektralen Rotverschiebung der Emission des Nanostäbchens. Damit kann ein Überlapp zwischen der Emission des Nanostäbchens und der Farbstoffabsorption entstehen: Energietransfer wird möglich.

Nanostäbchen, siehe Kapitel 2.1.4, erlaubt durch Anlegen eines elektrischen Feldes ihre Emissionswellenlänge zu kontrollieren⁵. Geht man beispielhaft von einem Nanostäbchen-Farbstoff-Paar aus, welches keine Resonanz zwischen der Donatoremission und Akzeptorabsorption aufweist (a), ist der Energietransfer zum Farbstoff nicht möglich. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes verschiebt sich nun aber die Emission des Nanostäbchens zu längeren Wellenlängen hin. Die Absorption des Farbstoffs dagegen weist eine um Größenordnungen geringere Starkverschiebung auf^{215,216,244}. Damit entsteht ein spektraler Überlapp zwischen der Emission des Nanostäbchens und der Absorption des Farbstoffmoleküls und ein Energietransfer wird möglich, siehe Abbildung 4.14 b). Analog ist es auch möglich, durch die Rotverschiebung der Nanostäbchenemission aufgrund des quantenbeschränkten Starkeffekts ein Nanostäbchen-Farbstoff-Paar aus der Resonanzbedingung heraus zu schieben und den Energietransfer zu unterdrücken. Beides wird in Kapitel 4.3.2 demonstriert.

Die für die elektrische Kontrolle des spektralen Überlapps notwendige Verschiebung der Donatoremission soll zunächst anhand einer Simulation erläutert werden. In Abbildung 4.15 ist der Einfluss einer spektralen Rotverschiebung der Emission eines Nanostäbchens auf den spektralen Überlapp mit der Absorption eines Farbstoffmoleküls dargestellt. Dieser ist proportional zur Energietransferrate. Die zur Berechnung verwendeten Linienbreiten von $\Gamma_{\text{Nanostäbchen}}=1,3 \text{ nm}$ bzw. $\Gamma_{\text{Farbstoff}}=7 \text{ nm}$ entsprechen einer Temperatur von $T=50 \text{ K}$.ⁱ Man

ⁱ Hierbei ist die Linienbreite der Farbstoffabsorption experimentell nicht direkt zugänglich. Wie in Kapitel 4.4 ausführlich dargelegt wird, kann man aber mit ausreichender Genauigkeit eine Spiegelrelation zwischen dem

erkennt, dass eine Rotverschiebung von 10 nm ausreicht, um den spektralen Überlapp zu maximieren (Abbildung 4.15 a) und b)) bzw. minimieren (Abbildung 4.15 c) und d)). Eine solche Starkverschiebung ist für die verwendeten Nanostäbchen typisch^{1,5}. In Abbildung 4.15 e) und f) wird ein Vergleich mit dem Ensemble angestellt. Würde die Emission eines Ensembles von Nanostäbchen um 10 nm rotverschoben werden, wäre der Einfluss auf den spektralen Überlapp des Ensembles nur sehr gering. Dies unterstreicht die Bedeutung des nanoskopischen spektralen Überlapps zwischen der Absorption und Emission individueller Nanostäbchen bzw. Farbstoffmoleküle für die Effizienz des Energietransfers (vergleiche Kapitel 4.4).

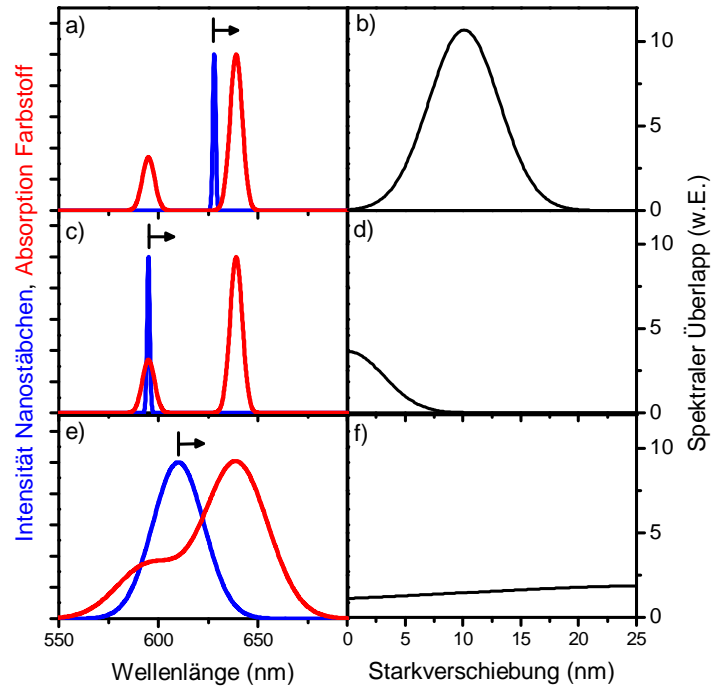


Abb. 4.15: Exemplarischer Einfluss einer Rotverschiebung der Nanostäbchenemission (blau) auf den spektralen Überlapp mit der Farbstoffabsorption (rot). Aufgrund der Vibronik ist die Absorption des Farbstoffs näherungsweise durch zwei Maxima gekennzeichnet. Die schwarzen Pfeile stellen eine typische Starkverschiebung um 10 nm dar. In a) reicht eine Rotverschiebung von 10 nm aus, um den zunächst nicht vorhandenen spektralen Überlapp auf seinen Maximalwert zu erhöhen (b)). Für c) bzw. d) erkennt man, dass dieselbe Rotverschiebung auch den spektralen Überlapp verschwinden lassen kann. In e) und f) sind die Ensemblespektren und deren spektraler Überlapp bei einer (hypothetischen) Rotverschiebung der Donatoremission um 10 nm dargestellt.

Für die elektrische Kontrolle des spektralen Überlapps spielt die temperaturabhängige Linienbreite der Donatoremission¹⁶⁵ und der Akzeptorabsorption²⁴⁵ eine wichtige Rolle. Dies ist in Abbildung 4.16 illustriert. Hierbei wird analog zu Abbildung 4.15 a) davon ausgegangen, dass das betrachtete Nanostäbchen-Farbstoff-Paar leicht außerhalb einer spektralen Resonanz liegt. Bei $T=5$ K kann der spektrale Überlapp mittels der Starkverschiebung kontrolliert werden. Da die Resonanz recht schmal ist, können hierbei aber auch kleine intrinsische spektrale Fluktuationen, wie sie für halbleitende Nanokristalle typisch sind^{116,122}, zu einer ungewollten zeitlichen Variation des spektralen Überlapps führen. Bei $T=150$ K sind die individuellen spektralen Linien der Emission der Nanostäbchen und der Absorption des Farbstoffs schon so breit, dass die Modulation ihres spektralen Überlapps und

Emissions- und dem Absorptionsspektrum annehmen. Im Folgenden entsprechen daher die angegebenen Linienbreiten der Farbstoffabsorption der spektralen Breite der Farbstoffemission.

damit des Energietransfers im Rahmen der realisierbaren Starkverschiebung gering ausfällt. Daher sind die dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen bei $T=50\text{ K}$ entstanden. Hier ist eine präzise und ausgeprägte Kontrolle des spektralen Überlapps möglich. Die Verwendung höherer Feldstärken und Nanokristalle mit größerem Aspektverhältnis, die einen größeren Starkeffekt aufweisen könnten, sollte die Kontrolle aber auch bei Raumtemperatur ermöglichen.

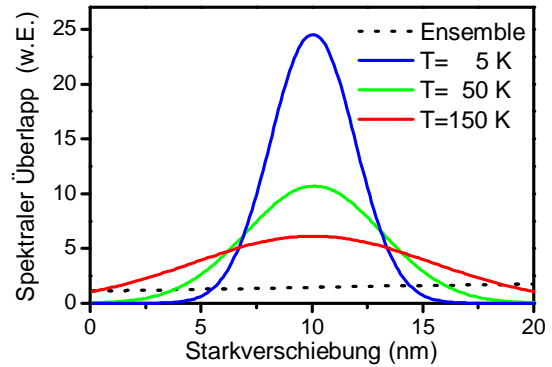


Abb. 4.16: Berechneter Einfluss der Temperatur und damit der spektralen Linienbreite auf den Überlapp der Nanostäbchenemission mit der Absorption eines Farbstoffmoleküls als Funktion der Starkverschiebung der Nanostäbchenemission. Dabei wird die Situation aus Abbildung 4.15 a) bzw. b) betrachtet. Zum Vergleich ist auch der spektrale Überlapp bei einer hypothetischen Starkverschiebung des Ensembles gezeigt.

4.3.2 Elektrische Kontrolle des Energietransfers

Zunächst soll der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Emission eines einzelnen Nanostäbchens demonstriert werden. Dies ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Man erkennt eine Rotverschiebung der Nanostäbchenemission um etwa 10 nm, wenn ein elektrisches Feld von 375 kV/cm angelegt ist. Diese Rotverschiebung ist auf den quantenbeschränkten Starkeffekt zurückzuführen^{1,5}, siehe Kapitel 2.1.4. Eine solche Verschiebung ist ausreichend, den spektralen Überlapp zwischen der Donatoremission und der Akzeptorabsorption umfangreich zu beeinflussen (vergleiche Kapitel

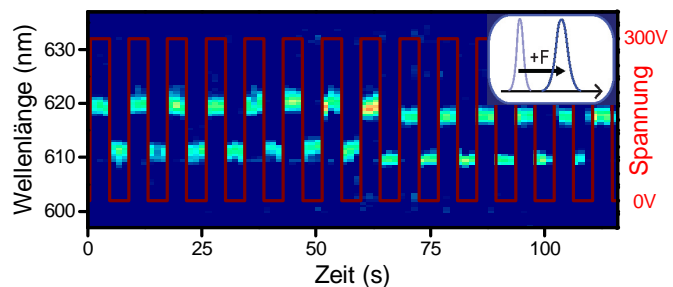


Abb. 4.17: Einfluss eines periodisch modulierten elektrischen Feldes (rot) auf die spektral aufgelöste Emission eines einzelnen Nanostäbchens bei 50 K. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda=458\text{ nm}$.

4.3.1). Gleichzeitig zeigt Abbildung 4.18, dass der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Emission der Farbstoffmoleküle gering ist. Hierbei lässt sich im Rahmen der experimentellen Auflösung weder ein Einfluss auf die Intensität noch auf das Spektrum feststellen. Dies entspricht den Ergebnissen zum Starkeffekt einzelner Farbstoffmoleküle^{215,216,244}.

In Abbildung 4.19 wird die elektrische Kontrolle des Energietransfers und damit der Emission eines einzelnen Farbstoffmoleküls gezeigt. In a) sieht man, dass ein elektrisches Feld von 375 kV/cm zu einer Emission des Farbstoffmoleküls führt. Ohne das elektrische Feld wird keine Emission beobachtet. Dies legt nahe, dass das

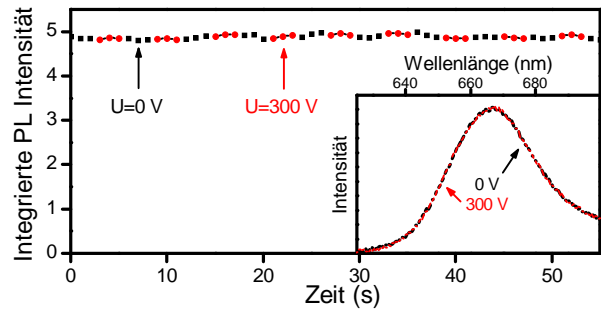


Abb. 4.18: Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Emissionsintensität und das Emissionsspektrum (Nebenbild) eines Farbstoffensembles bei $T=50$ K. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda=458$ nm.

beobachtete Nanostäbchen-Farbstoff-Paar zunächst keinen spektralen Überlapp aufweist. Das externe elektrische Feld führt über den Starkeffekt zu einer Rotverschiebung der Nanostäbchenemission und damit einem erhöhten spektralen Überlapp mit der Akzeptorabsorption. Dies erlaubt einen Anregungstransfer, und das Farbstoffmolekül emittiert. Neben dem diskreten Schalten der Emission des Farbstoffs erkennt man in Abbildung 4.19 zusätzlich schwache zufällige Fluktuationen in seiner Emissionswellenlänge und Intensität. Diese sind typisch für die Emission einzelner Moleküle^{11,133,172}.

In b) ist die gegenphasige Situation dargestellt. Hier emittiert ein anderes, zufällig ausgewähltes Farbstoffmolekül ohne ein externes elektrisches Feld, und ein Anlegen des Feldes führt zum Erlöschen der Emission. Dies deutet auf ein Donator-Akzeptor-Paar hin,

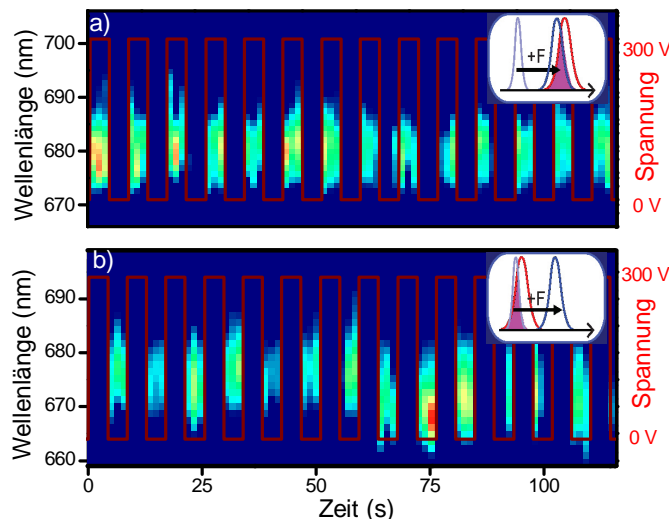


Abb. 4.19: Elektrische Kontrolle des Energietransfers. Dargestellt ist jeweils die spektral aufgelöste Emission eines Farbstoffmoleküls, das durch Energietransfer von einem Nanostäbchen angeregt wird ($\lambda_{\text{Laser}}=458$ nm, $T=50$ K). Es ist ein periodisch modulierte elektrisches Feld angelegt (rote Kurve). In a) erkennt man, dass bei Anlegen des Feldes das Farbstoffmolekül emittiert. Ohne ein elektrisches Feld ist keine Emission sichtbar. Die entsprechende Resonanzbedingung ist im Nebenbild oben rechts dargestellt. Für ein anderes Nanostäbchen-Farbstoffmolekül-Paar, dargestellt in b), beobachtet man ein gegenphasiges Verhalten, siehe auch Nebenbild unten rechts.

welches ohne ein angelegtes Feld in Resonanz ist. Die durch das elektrische Feld ausgelöste Starkverschiebung lässt den spektralen Überlapp verschwinden.

Die elektrisch induzierte Modulation der Emissionsintensität des Farbstoffakzeptors lässt sich für Abbildung 4.19 mit größer 30:1 angeben. Hierbei haben einzelne Ausreißer, wie sie zum Beispiel in Abbildung 4.19 a) bei $t=65$ s (,an' statt ,aus') sichtbar sind, den größten Anteil an einer Reduktion der Modulationstiefe. Diese Ausreißer rühren von der schwer vermeidbaren spektralen Diffusion der Donatoremission und der Akzeptorabsorption her. Die durchschnittliche Modulation der Kontrolle des Energietransfers ist somit primär durch die spektrale Diffusion von Donatoremission und Akzeptorabsorption beschränkt. Die maximale Modulationstiefe ist dagegen experimentell nur durch das begrenzte Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung limitiert.

Es wurde die feldabhängige Emission von insgesamt 64 zufällig gebildeten Nanostäbchen-Farbstoff-Paaren gemessen. Hierfür wurden nur die Datenserien berücksichtigt, bei denen eine feldabhängige Reaktion der Nanostäbchen festgestellt werden konnte. Daher kann ausgeschlossen werden, dass zum Beispiel aufgrund einer defekten Fingerstruktur kein elektrisches Feld anlag. Hierbei zeigten 41 Farbstoffmoleküle (64 %) eine Reaktion auf die elektrische Kontrolle. Sowohl die Abhängigkeit des Starkeffektes vom Winkel zwischen der Längsachse der Nanostäbchen und dem elektrischen Feld, als auch die Variationen im Aspektverhältnis der Nanostäbchen beeinflussen das Ausmaß der Starkverschiebung⁵. Damit ist dies ein realistischer Wert. Die Anzahl der Donator-Akzeptor-Paare, welche in (21) bzw. aus (20) der Resonanz getrieben werden, ist etwa gleich.

Einen wichtigen Sonderfall der elektrischen Kontrolle des Energietransfers zeigt Abbildung 4.20. Hier ähnelt die Situation zunächst der Abbildung 4.19 a). Die aus dem externen elektrischen Feld resultierende Starkverschiebung führt zu einer Resonanz und damit der Emission des Farbstoffmoleküls. Nach $t=35$ s ändert sich dieses Verhalten in die Situation analog zu Abbildung 4.19 b): Das elektrische Feld treibt

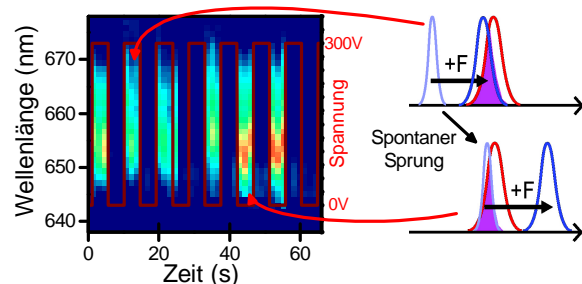


Abb. 4.20: Spontane Änderung der Resonanzbedingung eines Nanostäbchen-Farbstoffmolekül-Paares. Zunächst emittiert das Farbstoffmolekül infolge eines angelegten elektrischen Feldes (siehe Schema oben). Nach etwa 35 s verschiebt sich die Phasenlage der Farbstoffemission zum angelegten Feld: Das Feld lässt die Emission des Moleküls ausbleiben (siehe Schema unten).

das Nanostäbchen-Farbstoff-Paar aus ihrer spektralen Resonanz heraus und die Emission des Farbstoffs tritt nur im feldfreien Fall auf. Es liegt nahe, dass ein Sprung der Emissionswellenlänge des Nanostäbchens bei $t=35$ s hin zu größeren Wellenlängen Ursache für das beobachtete Verhalten ist. Solche großen spektralen Sprünge sind typisch für halbleitende Nanokristalle^{110,116,122}. Das Schema in Abbildung 4.20 illustriert dieses Verhalten. Dieser „Phasensprung“ ist eine wichtige Beobachtung, unterstreicht er doch die Kontrolle bzw. den Einfluss des spektralen Überlapps, da die geometrischen Verhältnisse gleich bleiben.

Die gezeigten Messungen zur Kontrolle des Energietransfers wurden bei $T=50$ K gemessen. Hier war der Einfluss des elektrischen Felds auf den Anregungstransfer und damit die Emission des Farbstoffs am deutlichsten und stabilsten (vergleiche Kapitel 4.3.1). Eine feldabhängige Modulation der Farbstoffemission wurde aber auch für Temperaturen von $T=5..150$ K beobachtet. Generell ist eine solche Modulation, wenngleich schwächer ausgeprägt, auch bei Raumtemperatur zu erwarten. Hier gestaltet sich die spektrale Trennung der Emission des Farbstoffs von der Nanostäbchenemission schwieriger als bei tiefen Temperaturen. Mittels angepasster optischer Filter sollte dies aber möglich sein.

Es konnte gezeigt werden, dass elektrische Felder nicht nur zu einer Rotverschiebung der Emission der Nanostäbchen, sondern auch zu einer Reduktion ihrer Emissionsintensität führen⁵. Das elektrische Feld führt, wie in Kapitel 2.1.4 gezeigt, zu einer Separation der Wellenfunktionen von Elektron und Loch⁵. Dies reduziert den räumlichen Wellenfunktionsüberlapp und damit über die strahlende Rate k_{rad} die Rekombinationswahrscheinlichkeit. In Anwesenheit nichtstrahlender Prozesse (k_{nonrad}) führt dies zu einer reduzierten Quanteneffizienz Q_{eff} :

$$Q_{eff} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nonrad}}$$

Damit ist auch die Energietransferrate reduziert, siehe Gleichungen 2.14 und 2.15^{1,5}. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Feldstärken liegt diese Reduktion der Quanteneffizienz jedoch bei maximal 75 %⁵ und ist wesentlich schwächer als die hier gezeigte Modulation der Energietransfereffizienz. Zudem ist die strahlende Rate ohne angelegtes Feld meist höher als bei angelegtem Feld^{5,112}. In Abbildung 4.19 a) würde danach ein angelegtes Feld zu einer *Reduktion* des Energietransfers führen, und nicht wie beobachtet zu einer *Aktivierung* des

Energietransfers. Damit spielen der Einfluss der Ladungsträgerseparation und die daraus folgende Reduktion der strahlenden Rate nur eine untergeordnete Rolle.

Das externe elektrische Feld beeinflusst aufgrund der Bandstruktur des Nanostäbchens primär die Wellenfunktion des Elektrons, siehe Kapitel 2.1.4. Dieses kann durch ein elektrisches Feld weit in die elongierte Schale gezogen werden. Dadurch wird der Schwerpunkt des Exzitons beeinflusst^{1,5}. Dies könnte dazu führen, dass der effektive Abstand zwischen dem Nanostäbchenexziton und dem Farbstoffmolekül vom externen elektrischen Feld abhängig ist. Auch hierdurch könnte die Energietransferrate beeinflusst werden. Die Beobachtung in Abbildung 4.20, bei der sich die Reaktion auf das elektrische Feld während der Messung umkehrt, schließt diesen Effekt jedoch aus.

4.3.3 Anwendungsperspektiven der Kontrolle des Energietransfers

Die beschriebene elektrische Kontrolle des Energietransfers baut auf individuellen Nanostäbchen-Farbstoff-Paaren auf. Dies erlaubt die Konstruktion optoelektronischer Schalter auf der Ebene einzelner Emitter. Ein einzelnes Molekül kann als ein idealisiertes Zwei-Niveau-System beschrieben werden, welches nur sequentiell einzelne Photonen emittieren kann^{172,246,247}. Damit ermöglicht die Kontrolle des Energietransfers und somit der Emission eines einzelnen Farbstoffmoleküls die elektrische Kontrolle einer solchen Einzelphotonenquelle. Einzelphotonenquellen sind notwendig für die Realisierung von Quantencomputern und der Quantenkryptographie^{248,249}.

Das hybride Energietransfersystem erlaubt zudem eine effektive Vergrößerung des Starkeffektes, da im Falle einer Resonanz der Nanostäbchenemission mit der Absorption eines Farbstoffmoleküls die Emission von diesem ausgeht und nicht mehr vom Nanostäbchen selbst. So ist eine Verschiebung der Emission von $\lambda_{\text{Nanostäbchen}} \approx 605 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{Farbstoff}} \approx 675 \text{ nm}$ und damit eine effektive Starkverschiebung von $\Delta\lambda \approx 70 \text{ nm}$ möglich. Dies macht das System als elektrooptischen Modulator interessant. Es ist auch denkbar, dass mehrere Farbstoffmoleküle an ein Nanostäbchen koppeln. So wäre ein feldabhängiges optisches Multiplexing möglich. Unterschiedliche Ausrichtungen der Farbstoffakzeptoren würden in diesem Fall auch zu einem Schalten der Polarisation der Emission führen.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Energietransfers auf elektrische Felder können solche individuellen Pärchen als hochlokale Feldsensoren zum Einsatz kommen⁴⁹. Hierbei ist zu beachten, dass die zur elektrischen Kontrolle des Energietransfers eingesetzten Feldstärken von etwa 300 kV/cm in etwa den Felder in organischen Leuchtdioden^j und biologischen Zellmembranen^k entsprechen. Damit kann das hybride Nanostäbchen-Farbstoff-System die Feldverteilung und dessen Dynamik in organischen Bauelementen und biologischen Systemen abfragen. Die bisher in der Elektrophysiologie eingesetzten spannungssensitiven Farbstoffe zeigen einen bei weitem geringeren Einfluss elektrischer Felder auf ihre photophysikalischen Eigenschaften⁵⁸. Daher erscheinen solche Ansätze vielversprechend.

Aufgrund der inhomogenen Verbreiterung der Ensembles sind die spektralen Positionen der Nanostäbchen und Farbstoffmoleküle für alle Donator-Akzeptor-Paare unterschiedlich. So kann sich der Effekt der Starkverschiebungen auf den Energietransfer in inhomogen verbreiterten Ensembles weitgehend herausmitteln. Allerdings ist es möglich, die Breite der inhomogenen Verteilung der Emissionswellenlängen der Nanostäbchen durch eine verbesserte größen- und längenselektive Trennung zu reduzieren. Dies erlaubt eine Feinabstimmung von Donatoremission zu Akzeptorabsorption. Mit einer Ausrichtung der Nanostäbchen²⁵⁰ würde die elektrische Kontrolle auch im Ensemble möglich sein. Ein größeres Aspektverhältnis (Länge zu Breite) führt zu einer größeren Starkverschiebung^{5,112} und lässt die Kontrolle des Energietransfers auch bei Raumtemperatur möglich erscheinen.

4.4 Linienbreitenbegrenzter Energietransfer in energetisch ungeordneten Systemen

Aufgrund der kurzen Reichweite des Energietransfers¹⁸⁰ findet der Transfer einer Anregung häufig zwischen einzelner Emittlern statt. Oft wird die Effizienz des Energietransfers auch bewusst zwischen individuellen Emittlern untersucht, um den Energietransfer als Längenmaßstab zu nutzen^{11-13,16,46,240,241}. Nun ist aber nicht der spektrale Überlapp der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption im Ensemble entscheidend für den Försterradius bzw. die Transfereffizienz. Vielmehr muss man den individuellen spektralen Überlapp

^j Typische elektrische Spannungen belaufen sich auf 5 Volt bei einer Schichtdicke von 200 nm. Dies resultiert in einem elektrischen Feld von 250 kV/cm

^k Der Spannungsunterschied typischer biologischer Zellmembranen beträgt etwa 100 mV bei einer Dicke der Membran von rund 8 nm. Damit beläuft sich die Feldstärke auf 125 kV/cm.

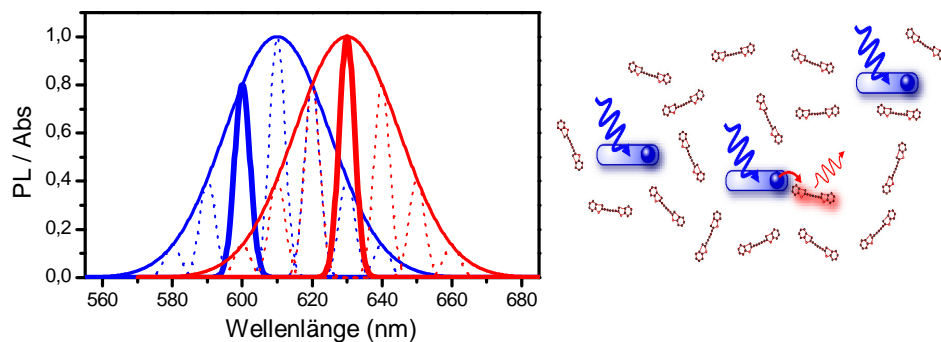


Abb. 4.21: Schematische Illustration zum Energietransfer in energetisch ungeordneten Ensembles. Energietransfer von den Nanostäbchen ist nur zu direkt benachbarten Farbstoffmolekülen möglich. Daher kann auch bei vorhandenem spektralen Überlapp von Donatoremission (blau) und Akzeptorabsorption (rot) im Ensemble (dünne durchgezogene Kurven) ein Energietransferprozess verhindert sein, da die individuellen Übergänge (dicke Linien) eines Donator-Akzeptor-Paares nicht überlappen: Der Energietransfer wird daher letztlich durch die inhomogene Verbreiterung bzw. die energetische Unordnung des Ensembles limitiert.

einzelner Donator-Akzeptor-Paare heranziehen und seine Streuung aufgrund der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles berücksichtigen. So kann eine Ensemblespektroskopie mit einem guten spektralen Überlapp einen effizienten Energietransfer suggerieren, aufgrund der energetischen Unordnung kann die tatsächliche Effizienz des Anregungstransfers aber wesentlich darunter liegen⁵⁴. Dies ist in Abbildung 4.21 illustriert. Diese Tatsache wird häufig ignoriert, und oft sind die tabellierten Försterradien typischer Energietransfer-Paare aus den spektralen Überlappintegralen des Ensembles gewonnen^{10,240}.

Die Linienbreite der Donatoremission und der Akzeptorabsorption einzelner Emittter ist abhängig von der Temperatur^{165,251,252}. Die energetische Unordnung des Ensembles ist in erster Linie durch Größenvariationen der Nanostäbchen²²⁷ und Variationen in der dielektrischen Umgebung der Emittter^{11,110} bestimmt und daher temperaturunabhängig. Somit kann das Verhältnis der Einzelemittter-Linienbreite zur inhomogenen Verteilungsbreite und damit der Grad der relativen energetischen Unordnung durch Variation der Proben temperatur eingestellt werden. Im Folgenden zeigt die temperaturabhängige Messung des Energietransfers eine Abnahme der Effizienz bei tiefen Temperaturen: Der Energietransfer ist durch die Linienbreite der einzelnen Emittter (im Verhältnis zur spektralen Breite des Ensembles) und damit durch den individuellen spektralen Überlapp einzelner Emittter begrenzt. Dies lässt sich durch eine Parametrisierung des Energietransfers mittels spektroskopischer Charakteristika einzelner Emittter und der Breiten der inhomogenen Verteilungen der Nanostäbchen und Farbstoffmoleküle sehr gut untermauern.

Hierfür werden wohldefinierte Donator-Akzeptor-Paare benötigt. Im Folgenden wird daher eine Methode beschrieben, die Farbstoffe mittels kurzer DNA-Brücken (*engl. deoxyribonucleic acid*) an die Nanostäbchen anzubinden^{38,42,184}.

4.4.1 Konjugierung von Nanostäbchen und Farbstoffmolekülen mittels DNA-Brücken

In den Kapiteln 4.1 bis 4.3 wurde der Energietransfer zwischen Nanostäbchen-Farbstoff-Paaren beschrieben, welche sich statistisch aufgrund ihres geringen Abstands in einer hybriden Mischprobe bilden. Dabei gewährleistete eine von organischen Lösungsmitteln (Chloroform) ausgehende Probenherstellung einen sehr geringen Fluoreszenzhintergrund und eine hohe optische Qualität der Nanostäbchen. Dies erlaubte die Spektroskopie einzelner Emitter.

Um die Effizienz des Energietransfers und seine Temperaturabhängigkeit zu quantifizieren, ist eine definierte Donator-Akzeptor-Beziehung erforderlich, bei der Anzahl und Abstand der Akzeptormoleküle vom Nanostäbchen-Donator fixiert sind. Zur Funktionalisierung der Nanokristalle mit Farbstoffakzeptoren halten die Biotechnologie^{16,38,46,184} und die organische Chemie^{40,41} eine Vielzahl von Methoden bereit. In der vorliegenden Arbeit dient ein kurzer DNA-Strang als Bindeglied. DNA ist ein lineares Polymer aus Nukleotiden, welche jeweils aus einer Base, einem Monosaccharid und einer Phosphatgruppe bestehen. Ihr enormer Vorteil als funktionales Verbindungsstück zwischen dem Nanostäbchen und dem Farbstoff liegt in der großen Verfügbarkeit von verschiedensten Modifizierungen der DNA wie chemischen Funktionalisierungen oder Fluoreszenzmarkierungen. Weiter erlaubt die DNA eine flexible Wahl der Länge des Abstandshalters. Der verwendete DNA-Strang hat eine funktionale Thiolgruppe, mit der er auf ein Nanostäbchen binden kann^{38,42}. Gleichzeitig ist er mit einem Farbstoffmolekül versehen, das als Akzeptor für den zu untersuchenden Energietransferprozess dient. Damit ist es möglich, das Farbstoffmolekül in einen fest definierten Abstand zur Oberfläche des Nanostäbchen zu bringen.

Im Folgenden wird der Ligandenaustausch erläutert, welcher die Nanostäbchen, die zunächst in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol gelöst sind, wasserlöslich macht³⁷. Hierfür eignen sich eine Vielzahl verschiedener polarer Liganden^{37,253-255}. Dieser Schritt ist für die nachfolgende Konjugation der Nanostäbchen mit farbstoffmarkierten DNA-

Strängen notwendig, da die DNA in wässriger Lösung vorliegt. Abschließend wird der Energietransfer im hybriden Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugat nachgewiesen.

Ligandenaustausch der Nanostäbchen

Die in Chloroform gelösten Nanostäbchen haben auf ihrer Oberfläche eine große Zahl an TOPO-Liganden, welche ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln garantieren und ein Aggregieren der Nanopartikel verhindern^{34,102,227}, siehe auch Kapitel 2.1. Um die Partikel wasserlöslich zu machen, müssen die unpolare TOPO-Liganden gegen polare Gruppen ausgetauscht werden⁴². Dafür kommt ein Verfahren nach Wuister et al. zum Einsatz³⁷. Für die Entfernung des Überschusses an TOPO-Liganden aus der Lösung werden die in Chloroform gelösten Nanostäbchen mit Methanol versetzt (1:5). Dabei fallen die Nanopartikel aus der Lösung aus und können abzentrifugiert werden (3 Minuten bei 9000 Umdrehungen pro Minute). Der Überstand wird nach Abzentrifugation verworfen und die Nanopartikel werden wieder in Chloroform gelöst. Dieser Schritt ist notwendig, da die TOPO-Liganden mit den polaren Liganden, welche die Nanostäbchen wasserlöslich machen sollen, bei der Oberflächenbesetzung konkurrieren.

Im nächsten Schritt wird der Lösung eine Mischung aus 0,5 M 3-mercaptopropionischer Säure (engl. *3-Mercaptopropionic acid*, MPA) als Liganden und 0,6 M Kalilauge (KOH) in Methanol bei Raumtemperatur schrittweise zugegeben. Sobald die Nanopartikel ausfallen, werden sie abzentrifugiert. Der Überstand wird wiederum verworfen und die Nanostäbchen werden nun in Reinstwasser (Millipore) gelöst. Das Emissionsspektrum der wasserlöslichen Nanostäbchen im Vergleich zur Ausgangsprobe ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Die so entstandenen wasserlöslichen Nanostäbchen haben ein im Wesentlichen unverändertes Emissionsspektrum mit einer leicht reduzierten Quanteneffizienz (27% anstatt 40%). Die reduzierte Quanteneffizienz ist typisch für den Austausch der TOPO-Liganden gegen polare Gruppen²⁵⁵. Die sehr geringe spektrale Verschiebung erscheint aufgrund der veränderten Polarität des Lösungsmittels überraschend. Die Emissionsspektren der Nanostäbchen (hier bei Raumtemperatur) sind im Vergleich zu

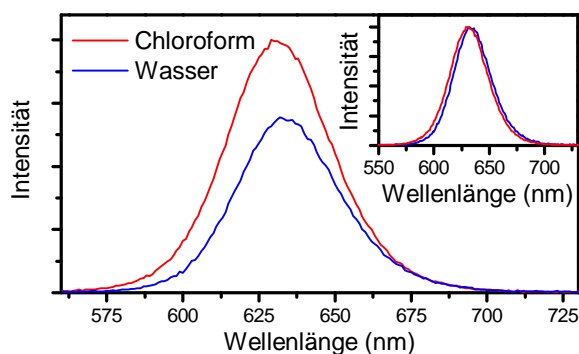


Abb. 4.22: Emissionsspektren der Nanostäbchen gelöst in Chloroform (rot) und Wasser (blau). Das Nebenbild zeigt die normierten Spektren. Die Nanostäbchen wurden jeweils bei 450 nm angeregt.

den Emissionsspektren bei $T=50\text{ K}$ (siehe Kapitel 4.1) etwa 20 nm rotverschoben. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Quanteneffizienz der Nanostäbchen in wässriger Lösung (d.h. mit MPA-Liganden) von Probe zu Probe schwankte. Als entscheidender Schritt wurde die Inkubation mit den MPA-Liganden ausgemacht. Hierbei ist es zeitkritisch, wie lange sich die schon ausgefallenen Nanokristalle in der Lösung und damit einem Überschuss an MPA-Liganden befinden.

Funktionalisierung der Nanostäbchen mittels farbstoffmarkierter DNA

Im nächsten Schritt werden die wasserlöslichen Nanostäbchen mit farbstoffmarkierten, mittels einer Thiol-Gruppe funktionalisierten DNA-Strängen¹ inkubiert. Die Thiolgruppe weist eine große Bindungsaffinität zu den CdSe/CdS Nanostäbchen auf⁴². Daher kann sie die MPA-Liganden von der Nanopartikeloberfläche zum Teil verdrängen und selbst am Nanokristall binden⁴². Die DNA dient hierbei als Abstandshalter²⁵⁶ zwischen den Nanostäbchen und dem Farbstoff. Zusammen mit der Thiolgruppe und einer funktionalen Gruppe, an die der Farbstoff gebunden ist, beträgt ihre Länge etwa 3 nm. Damit liegt der Farbstoff innerhalb des Försterradius von $R_0=6\text{ nm}$ (vergleiche Kapitel 4.1.2), was einen Energietransfer erwarten lässt¹⁸⁰. Der DNA-Strang ist mit seinen fünf Basen so kurz, dass er keine Bindung mit sich selbst eingehen kann, und überwiegend gestreckt vorliegt. Die verwendete einsträngige DNA ist elektrisch isolierend²⁵⁷, was einen Transfer von Ladungen von den Nanostäbchen zum Farbstoff unwahrscheinlich macht. Dieser mit dem gewünschten Energietransfer konkurrierende Prozess kann daher ausgeschlossen werden. Der gebundene Farbstoff (Cy5) hat im Wesentlichen dieselbe chemische Struktur wie der in Kapitel 4.1 bis 4.3 verwendete Hexacyanin-Farbstoff. Da nicht alle Thiolgruppen an die Nanostäbchen binden, wurde für die Inkubation ein DNA-Farbstoff-Überschuss im Vergleich zu den Nanostäbchen von einem Faktor 5 gewählt^m. Um die Bindungskinetik zu beschleunigen, wurden die Nanostäbchen mit der DNA hochkonzentriert in einem kleinen Volumen inkubiert. Damit erhält man farbstoff-funktionalisierte Nanostäbchen, wie sie in Abbildung 4.23 schematisch gezeigt sind. Die

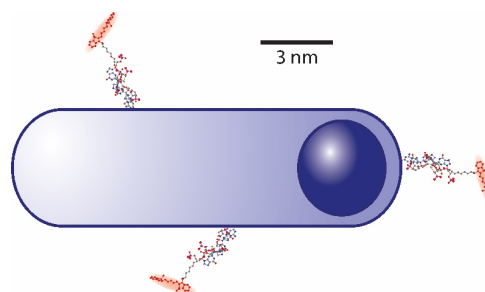


Abb. 4.23: Maßstabsgetreue Darstellung des Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugats.

¹ Der 5 Basen kurze DNA-Strang besteht aus der Sequenz TATGG. Das 5'-Ende ist mit einem Farbstoff (Cy5) markiert. Am 3'-Ende befindet sich nach einer kurzen Alkylkette (3 C-Atome) eine Thiolgruppe. Struktur: 5'-Cy5-TATGG-SH (C3)-3' (Metabion, Martinsried).

^m Ein selektives Ausfällen der Nanopartikel mittels Chloroform zeigt, dass noch ungebundene, farbstoffmarkierte DNA-Stränge in der Lösung verbleiben.

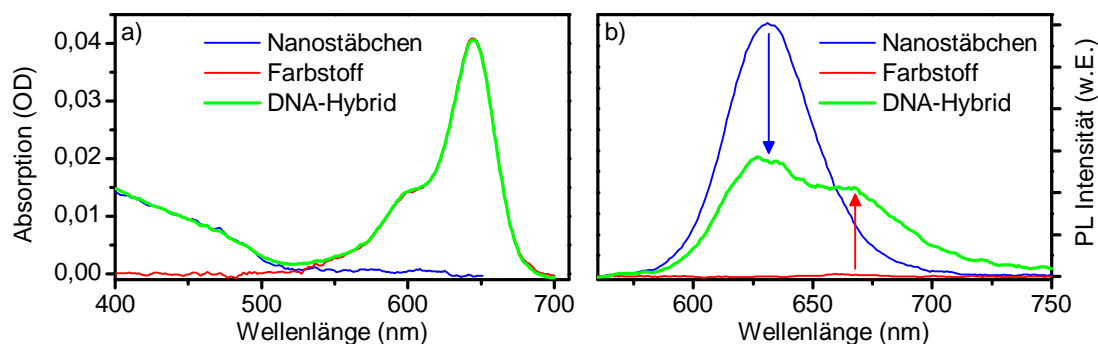


Abb. 4.24: Spektroskopische Charakterisierung des Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugats (grün), der Nanostäbchen (blau) und des Farbstoffs (rot). In b) sind die Emissionsspektren unter Anregung bei $\lambda=458$ nm gezeigt. Die Emissionsspektren sind auf die Absorption der Nanostäbchen des DNA-Hybrids bei $\lambda=458$ nm bzw. des Farbstoffs bei $\lambda=630$ nm normiert.

Nanostäbchen sollten typischerweise mit einem einzelnen Farbstoffmolekül funktionalisiert sein. Dies wird später noch deutlich. Die Absorptionsspektren in Abbildung 4.24 a) zeigen, dass sich die Absorption des Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugates (grün) linear aus der Absorption der Nanostäbchen (blau) und des Farbstoffs (rot) zusammensetzen. Abbildung 4.24 b) zeigt die Emission des Konjugats (grün) unter ausschließlicher Anregung der Nanostäbchen bei $\lambda=458$ nm, welche *nicht* die Summe der Emissionsspektren der Nanostäbchen (blau) und des Farbstoffs (rot) darstellt: Das Konjugat zeigt eine Fluoreszenz sowohl im spektralen Bereich der Nanostäbchenemission um $\lambda=630$ nm als auch der Farbstoffemission für $\lambda>660$ nm, welche bei direkter Anregung des Farbstoffs kaum sichtbar ist. Dies demonstriert analog zu Kapitel 4.1.3 den Anregungstransfer von den Nanostäbchen zum Farbstoff.

Abbildung 4.25 stellt die Emissionsspektren des Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugats nach unterschiedlichen Inkubationszeiten darⁿ. Schon direkt nach dem Mischen der wasserlöslichen Nanostäbchen mit der funktionalisierten DNA kann man neben der stark dominierenden Emission der Nanostäbchen eine leichte Verbreiterung des Spektrums im langwelligeren Bereich erkennen.

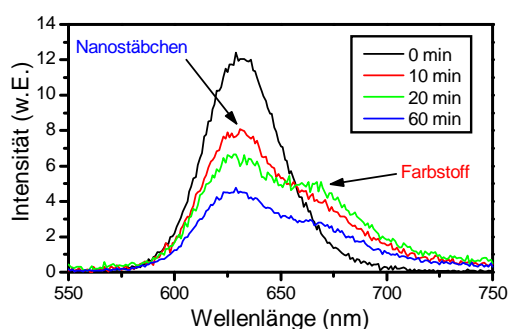


Abb. 4.25: Zeitkinetik des Energietransfers von den Nanostäbchen zum Farbstoff für die Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugate. Die Emission der Nanostäbchen bzw. des Farbstoffs liegen bei $\lambda=630$ nm bzw. bei $\lambda=670$ nm.

Dies resultiert von der Farbstoffemission. Bis $t=20$ Minuten nimmt die Intensität der

ⁿ Für die Messung der Emissionsspektren wurde jeweils ein kleiner Teil aus dem hochkonzentrierten Ansatz in hochreinem Wasser verdünnt. Damit können Störeinflüsse wie ein Photobleichen der Emission oder eine Reabsorption der Emission aufgrund einer hohen optischen Dichte der Probe ausgeschlossen werden.

Nanostäbchenemission bei gleichzeitiger Zunahme der Farbstoffemission ab. Dies illustriert die Fluoreszenzlöschung der Nanostäbchenemission in Folge des Energietransfers zum Farbstoff, welcher dann seinerseits emittiert. Der Energietransfer nimmt während der ersten Minuten nach der Inkubation zu. Bei einer Inkubationsdauer von einer Stunde erkennt man jedoch, dass die Intensität der Gesamtemission abnimmt. Eine naheliegende Interpretation ist eine Aggregation der Nanostäbchen. Eine geringere Emissionsintensität ist typisch für Aggregate von Nanopartikeln⁴² oder Farbstoffmolekülen²⁵⁸, da eine Anregung mehrfach innerhalb des Aggregats transferiert werden kann, bis letztendlich ein nichtstrahlender Zustand erreicht wird^{10,132}. Für die weiteren Untersuchungen kamen daher Proben zum Einsatz, die maximal 30 Minuten inkubiert wurden und daher minimal aggregiert sein sollten.

4.4.2 Linienbreitenbegrenzter Energietransfer in Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugaten

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit des Energietransfers von den Nanostäbchen zum Farbstoff untersucht. Dies erlaubt die Analyse des Einflusses der individuellen spektralen Linienbreiten von Donator und Akzeptor auf die Effizienz des Energietransfers. Abbildung 4.26 zeigt die Fluoreszenz der hybriden Konjugate, eingebettet in einer inerten Polyvinylalkoholmatrix unter Anregung der Nanostäbchen bei $\lambda=458$ nm bei Raumtemperatur (a)) und $T=5$ K (b)). Die Matrix verhindert hierbei Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Konjugaten. Man erkennt deutlich die Emission der Nanostäbchen bei $\lambda=630$ nm bzw. $\lambda=610$ nm

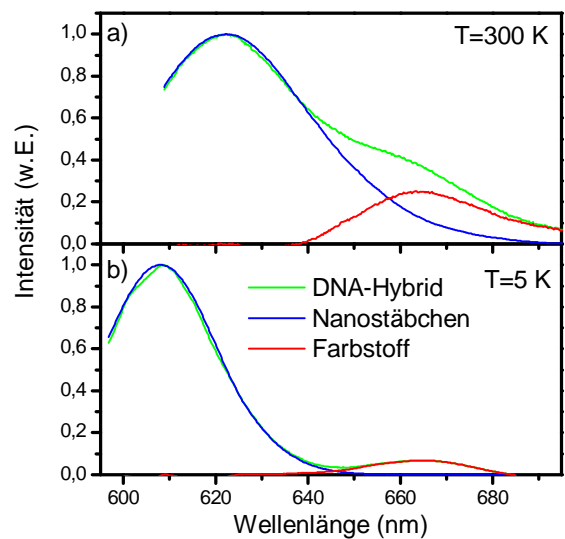


Abb. 4.26: Ensemblespektren des Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugats, eingebettet in einer inerten Polyvinylalkoholmatrix bei a) 300 K und b) 5 K. Die grünen Kurven zeigen die Emission unter Anregung der Nanostäbchen bei 458 nm. Die blauen Kurven stellen die Emission einer reinen Nanostäbchen-Probe bei 300 K bzw. 5 K dar. Die Differenz beider Kurven ergibt die Farbstoffemission (rot).

und des Farbstoffs als Schulter um $\lambda=665$ nm in Folge des Energietransfers. Bei $T=5$ K ist die Emissionsintensität des Farbstoffs allerdings wesentlich geringer als bei Raumtemperatur. Die spektrale Blauverschiebung der Nanostäbchenemission bei tiefen Temperaturen ist typisch für

halbleitende Nanokristalle. Sie folgt aus der thermischen Kontraktion des Kristallgitters, welche zu einer vergrößerten Bandlücke und zunehmender Quantenbeschränkung führt.

Abbildung 4.27 zeigt die Effizienz des Energietransfers von den Nanostäbchen zum Farbstoff als Funktion der Temperatur und damit der Linienbreite der Donatoremission bzw. der Akzeptorabsorption. Die Effizienz Q errechnet sich aus der anteiligen Intensität der Farbstoffakzeptoremission an der Gesamtemission, wobei die temperaturabhängigen Quanteneffizienzen QY der Nanostäbchen und des Farbstoffs für die Auswertung der Spektren berücksichtigt wurden:

$$Q = \frac{I_{\text{Akzeptor}} / QY_{\text{Akzeptor}}}{I_{\text{Donator}} / QY_{\text{Donator}} + I_{\text{Akzeptor}} / QY_{\text{Akzeptor}}}$$

Damit gibt die Transfereffizienz die *Wahrscheinlichkeit* des Transfers eines Exzitons an. Man sieht, dass die Transfereffizienz von etwa 30 % bei Raumtemperatur auf rund 10 % bei $T=5$ K abnimmt.

Zunächst soll eine stark vereinfachte Abschätzung der Energietransfereffizienz präsentiert werden, welche nur von den spektralen Merkmalen des Ensembles ausgeht und die nanoskopische Natur des Anregungstransfers außer Acht lässt. Wie oben erwähnt, beträgt der Abstand zwischen der Oberfläche der Nanostäbchen und dem Farbstoff aufgrund des DNA-Strangs etwa 3 nm. Rechnet man den Radius des Nanostäbchens von 2 nm hinzu, erhält man eine grobe Abschätzung des Abstands zwischen dem Mittelpunkt des

Nanostäbchens und dem Farbstoff von etwa 5 nm. Für eine einfache Abschätzung der Energietransferrate wird hier der Förster-Formalismus herangezogen, wenngleich angemerkt werden soll, dass die Punktdipolnäherung für die ausgedehnten Nanostäbchen-Donatoren

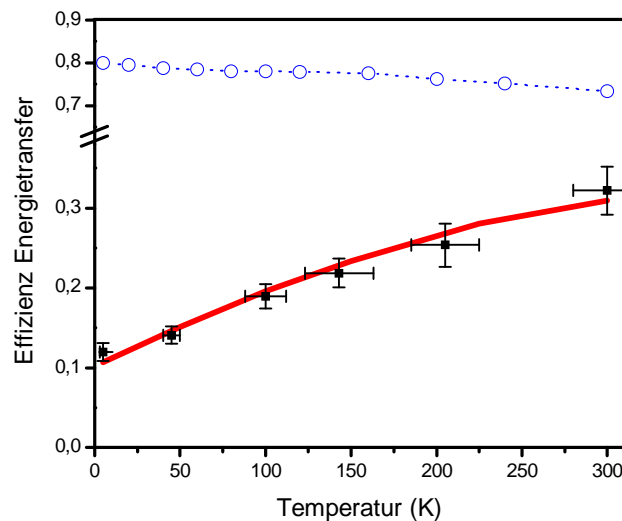


Abb. 4.27: Energietransfereffizienz im hybriden Nanostäbchen/DNA/Farbstoff System als Funktion der Temperatur. Die schwarzen Punkte zeigen die gemessene Energietransfereffizienz. Eine theoretische Betrachtung der Energietransfereffizienz anhand von Ensembleparametern liefert die blaue, gestrichelte Kurve, während eine Parametrisierung mit Einzelmoleküldaten die rote Kurve ergibt.

nicht exakt sein dürfte, siehe Kapitel 2.4.2. Da in erster Linie die *relative Änderung* der Transfereffizienz in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet werden soll, ist die genaue Abstandsabhängigkeit und damit die absolute Energietransfereffizienz aber nur von untergeordneter Wichtigkeit. So ergibt sich mit dem Försterradius von $R_0=6$ nm, abgeleitet aus den Ensemblespektren der Nanostäbchen und des Farbstoffs, nach Gleichung 2.18 eine Abschätzung der Effizienz des Energietransfers von 80 % bei Raumtemperatur. Mit der Temperatur ändern sich der spektrale Überlapp J der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption, sowie die Quanteneffizienz und die Fluoreszenzlebensdauer der Nanostäbchen leicht. Im Ensemble ergibt sich für den spektralen Überlapp J :

$$J = \int_0^{\infty} F_D^{Ensemble}(\lambda) * \epsilon_A^{Ensemble}(\lambda) * \lambda^4 d\lambda$$

Hier ist $F_D^{Ensemble}$ das Emissionsspektrum der Nanostäbchen und $\epsilon_A^{Ensemble}$ das Absorptionsspektrum des Farbstoffs. Daraus ergibt sich für die Effizienz des Energietransfers die blaue gestrichelte Kurve in Abbildung 4.27, welche eine große Diskrepanz zur Messung aufweist. Man erkennt deutlich, dass eine solche vereinfachte Abschätzung anhand des spektralen Überlapps des Ensembles *nicht* in der Lage ist, die beobachtete Abnahme der Transfereffizienz mit der Temperatur auch nur *qualitativ* zu erklären. Weiter wird die Effizienz in diesem vereinfachten Bild überschätzt. Dies lässt sich durch eine ungenaue Vorhersage der Energietransferrate aufgrund des Versagens der Förster-Theorie für räumlich ausgedehnte Systeme erklären. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass nicht jedes Nanostäbchen mit (mindestens) einem DNA-Strang bzw. Farbstoffmolekül verbunden ist. Weiter erscheint es auch fraglich, ob ein Energietransfer zu einem Farbstoffmolekül, welches nach Abbildung 4.23 auf der linken Seite des Nanostäbchens liegt, aufgrund des großen Abstandes zum CdSe-Kern möglich ist. Ein Vergleich der vorausgesagten Transfereffizienz von 80 % mit der tatsächlich bei Raumtemperatur beobachteten Effizienz von etwa 30 % erlaubt eine grobe Abschätzung der durch Energietransfer an Nanostäbchen gekoppelten Farbstoffmoleküle von knapp 40 %. Dies ist mit der Abschätzung des Nanostäbchen/Farbstoffmolekül-Verhältnis von 1:1 durchaus kompatibel.

Im folgenden Abschnitt wird belegt, dass die reduzierte Linienbreite der Donatoremission bzw. der Akzeptorabsorption, welche bei tiefen Temperaturen den individuellen spektralen Überlapp der Nanostäbchen/DNA/Farbstoff-Konjugate verringert, der Grund für die abnehmende Effizienz des Energietransfers ist. Für das Aufstellen eines mikroskopischen Modells des Energietransfers zwischen einzelnen Emitttern ist es notwendig, die spektrale

Breite der inhomogenen Verteilungen und die individuellen Linienbreiten der Nanostäbchen-emission und der Absorption der Farbstoffmoleküle zu kennen. Da für den Farbstoff aufgrund experimenteller Limitationen nur die Emission zugänglich ist, muss die Linienbreite der Absorption anhand seiner Emission abgeschätzt werden. Das Emissions- und Absorptionsspektrum des verwendeten Farbstoffs Hexacyanin (Cy5) ist in

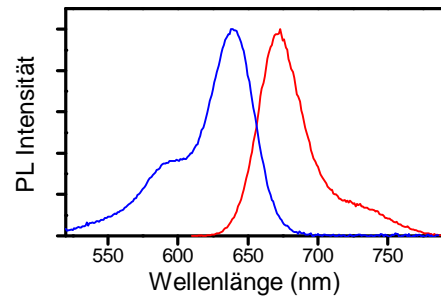


Abb. 4.28: Spiegelrelation zwischen Absorption (blau) und Emission (rot) des Farbstoffs Hexacyanin (Cy5) in Chloroform bei Raumtemperatur.

Abbildung 4.28 gezeigt. Abgesehen von der stärkeren Kopplung an Molekülschwingungen, sichtbar an der höheren Schulter im Absorptionsspektrum verglichen mit dem Emissionsspektrum, weisen Absorption und Emission eine vergleichbare Linienbreite und -form auf. Diese Spiegelrelation ist typisch für Farbstoffe, deren elektronische und räumliche Struktur sich im angeregten Zustand nicht wesentlich vom Grundzustand unterscheidet¹⁰, vergleiche auch Kapitel 2.2. Daher werden zur Abschätzung der Linienbreiten der Absorption des Farbstoffs die Linienbreiten der Emission herangezogen.

Abbildung 4.29 zeigt exemplarisch die Zunahme der Emissionslinienbreite für einzelne Nanostäbchen (a) bzw. einzelne Farbstoffmoleküle (b) mit steigender Temperatur. Weitere Linienbreiten sind in Tabelle 4.1 angegeben. Zieht man diese Linienbreiten zur Berechnung des Überlappintegrals zwischen der Donatoremission und

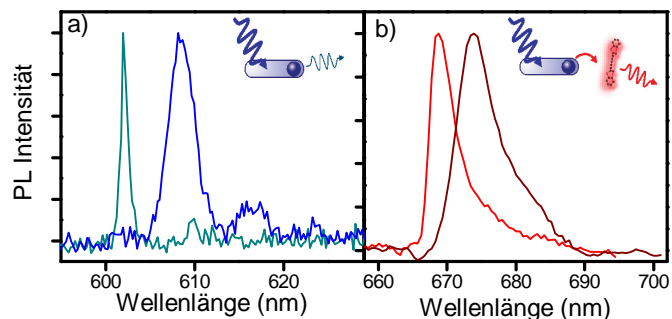


Abb. 4.29: Abhängigkeit der Linienbreite der Emission einzelner Nanostäbchen (a) bzw. Farbstoffmoleküle (b) von der Temperatur. Gezeigt ist jeweils die Emission bei T=5 K (schmale Spektren) und T=80 K für die Nanostäbchen bzw. T=50 K für die Farbstoffemission (breitere Spektren).

der Akzeptorabsorption heran, und summiert über die inhomogenen Verteilungen der Emissions- bzw. Absorptionswellenlängen der Nanostäbchen^o bzw. der Farbstoffmoleküle^p,

^o Die Breite der inhomogenen Verteilung der Emission der Nanostäbchen beträgt $\Gamma_{D, \text{in}} = 28$ nm. Sie entspricht der Breite der Ensembleemission bei T=5 K, da die Linienbreite der Emission eines einzelnen Nanostäbchens hier vernachlässigbar klein ist.

^p Die Breite der inhomogenen Verteilung der Absorption des Farbstoffs beträgt $\Gamma_{A, \text{in}} = 28$ nm. Sie wurde aus dem Emissionsspektrum des Farbstoffensembles bei T=5 K abgeleitet. Hier beträgt die Linienbreite der Emission eines einzelnen Farbstoffs $\Gamma_{A, \text{homo}} = 4,3$ nm. Durch Entfaltung erhält man die homogene Linienbreite. Wiederum wird die in Abbildung 4.28 illustrierte Spiegelrelation zwischen Absorption und Emission herangezogen.

erhält man für die Energietransfereffizienz die rote Linie in Abbildung 4.27. So bestimmt sich der spektrale Überlapp der Nanostäbchenemission mit der Farbstoffabsorption im Mittel zu:

$$\langle J \rangle = \sum_{\lambda_D} \sum_{\lambda_A} F_D^{Inhom}(\lambda_D) F_A^{Inhom}(\lambda_A) \int_0^{\infty} F_D^{Einzel}(\lambda) * \varepsilon_A^{Einzel}(\lambda) * \lambda^4 d\lambda$$

Hierbei geben F_D^{Inhom} und F_A^{Inhom} die inhomogenen Verteilungen der Donatoremission bzw. Akzeptorabsorption an. F_D^{Einzel} und ε_A^{Einzel} entsprechen der spektralen Linienform der Emission eines einzelnen Nanostäbchens bzw. der Absorption eines einzelnen Farbstoffmoleküls. Die anhand mikroskopischer Parameter berechnete Energietransfereffizienz entspricht dem Verlauf der gemessenen Transfereffizienz des hybriden Konjugates. Die absolute Effizienz des Energietransfers ist aufgrund des nicht exakt bekannten Funktionalisierungsgrads der Nanostäbchen an die Messdaten angepasst. Es wird deutlich, dass der Energietransfer in energetisch ungeordneten Systemen tatsächlich durch die individuellen spektralen Linienbreiten limitiert ist. Eine solche Limitierung der Effizienz des Energietransfers wird in Kapitel 5 für den intramolekularen Energietransfer in π -konjugierten Polymeren demonstriert.

Temperatur (K)	Halbwertsbreite Nanostäbchen (nm)	Halbwertsbreite Farbstoff (nm)
300	25	30
225	13	18
150	4,5	12
100	2,8	9,5
50	1,6	7
5	1	4,3

Tabelle 4.1: Übersicht der temperaturabhängigen Halbwertsbreiten der Emission einzelner Nanostäbchen bzw. Farbstoffmoleküle. Nach der Spiegelrelation zwischen Absorption und Emission werden die angegebenen Halbwertsbreiten des Farbstoffs auch für seine Absorption angenommen.

Die Limitierung des Energietransfers wird bei tiefen Temperaturen besonders deutlich. Aber auch bei Raumtemperatur liegt die spektrale Breite der inhomogenen Verteilungen der Nanostäbchen und Farbstoffmoleküle im Bereich ihrer individuellen Linienbreiten. Dies spiegelt einen typischen Fall wieder, der auch für andere Farbstoffe und konjugierte Polymere gültig ist^{64,68,165,166,174,175}. Damit ist auch bei Raumtemperatur die Abschätzung eines Försterradius anhand des spektralen Überlapps der Donatoremission mit der Akzeptorabsorption im Ensemble fehlerbehaftet. Dies limitiert die Genauigkeit des Förster-Energietransfers als Längenmaßstab auf der Nanometer-Skala. Zusätzlich hat die Limitierung des Energietransfers durch energetische Unordnung auch einen großen Einfluss auf die Effizienz künstlicher Lichtsammelkomplexe^{48,49,53,64,68,189-192,259,260}. Einen Ausweg zur

Erhöhung der Energietransfereffizienz bietet die Natur im Rahmen der Photosynthese^{7,261} an: Wenn einem Donator mehrere Akzeptoren, günstigerweise auch mit unterschiedlichen Ausrichtung ihres Übergangsmoments²⁶¹, gegenüberstehen, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines spektralen Überlapps und damit des Energietransfers enorm. Einen ähnlichen Weg beschreitet der in Kapitel 5.6 vorgestellte polymerische synthetische Lichtsammelkomplex, bei dem eine Vielzahl von Donator-Gruppen an ein multichromophoren Akzeptorkern koppeln. Zudem wurde auch gezeigt, dass die spektrale Diffusion von Donator und Akzeptor die Begrenzung des Energietransfers durch energetische Unordnung zum Teil überwinden lässt⁸. So kann ein Anregungstransfer im zeitlichen Mittel zwischen Donator und Akzeptor stattfinden, auch wenn sie statisch gesehen nicht in Resonanz sind.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Energietransfer von halbleitenden Nanostäbchen zu organischen Farbstoffmolekülen im Ensemble und auf der Ebene einzelner Emitter nachgewiesen. Dieser schwankt in seiner Effizienz räumlich wie zeitlich. Ursachen sind neben variierenden Abständen und Ausrichtungen von Donator und Akzeptor der zeitlich fluktuierende spektrale Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption. Weiter ließ sich an Nanostäbchen-Farbstoff-Konjugaten, welche durch kurze DNA-Stränge verbunden sind, die Limitierung des Energietransfers durch energetische Unordnung nachweisen. So bedeutet ein spektraler Überlapp von Donatoremission und Akzeptorabsorption in inhomogen verbreiterten Ensembles nicht zwangsläufig, dass auch eine mikroskopische Resonanz zwischen den optischen Übergängen individueller Emitter gegeben ist. Diese Ergebnisse haben weitreichende Implikationen für die Anwendung des Energietransfers als Längenmaßstab auf der Nanometerskala im Rahmen von Strukturbestimmungen. Aufgrund des ausgeprägten quantenbeschränkten Starkeffekts der Nanostäbchen ist eine elektrische Manipulation ihrer Emissionswellenlänge möglich. Dies erlaubt eine Kontrolle des spektralen Überlapps der Nanostäbchenemission mit der Farbstoffabsorption und damit die elektrische Kontrolle des Energietransfers bzw. der Emission eines einzelnen Farbstoffmoleküls. So wird eine Grundlage für optoelektronische Bauelemente auf der Nanometerskala geschaffen.

5 Energietransfer in konjugierten Polymeren

Konjugierte Polymere finden Anwendung in organischen Leuchtdioden und Displays²⁰⁻²⁶, der Photovoltaik²⁸⁻³⁰, Feldeffekttransistoren^{60,61,262}, bis hin zu biologischen und chemischen Sensoren^{18,62}. Der Transfer von Anregungsenergie beeinflusst die optischen Eigenschaften konjugierter Polymere wesentlich^{65,70-82}. Im Folgenden wird der intramolekulare Energietransfer auf der Ebene einzelner Polymerketten in drei Modellsystemen mit direktem Anwendungsbezug beschrieben: Zunächst wird der Energietransfer in Polymeren mit Farbstoffendgruppen als Akzeptoren analysiert^{64,67,68,187,194}. In solchen Systemen führt der Transfer einer Anregung zu Farbstoffakzeptoren zu einer Erhöhung der Gesamtquantenausbeute⁸³ und erlaubt eine einfache Kontrolle der Emissionsfarbe^{63,70,73,81,84}. Ein Anregungstransfer zu einzelnen oxidativen Defekten^{76,85-89}, die der Hauptgrund für die Reduktion der Quanteneffizienz konjugierter Polymere sind^{69,85,88,90,91}, wird beschrieben. Abschließend wird die Akkumulierung von Anregungen in einem polymerischen Lichtsammelkomplex gezeigt¹⁹¹.

Es wird gezeigt, dass der intramolekulare Energietransfer in seiner Effizienz von Kette zu Kette stark schwankt und zeitlich fluktuiert. Ein effizienter Energietransfer vom Polymerückgrat zu kovalent gebundenen Akzeptoren kann auch bei einem sehr geringen spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption stattfinden. Da sich dieser Anregungstransport nicht im Rahmen der Förstertheorie erklären lässt, werden alternative Mechanismen des Energietransfers ausführlich diskutiert. Solche Charakteristiken bleiben im Ensemble verborgen, können aber einen wichtigen Aufschluss über die dem Transfer zugrunde liegenden Mechanismen geben und sind zentral für eine mikroskopische Beschreibung des Energietransfers. Der Energietransfer zu Farbstoffakzeptorgruppen wie auch oxidativen Defekten beruht auf der ausgeprägten Lichtsammeleigenschaft konjugierter Polymere. Hierbei ist die Energietransferanregung effizienter als eine direkte Anregung und kann damit zu hohen Anregungsdichten und nicht-linearen Effekten führen. Die thermische Aktivierung des Energietransfers demonstriert die Limitierung des Energietransfers durch energetische Unordnung der Chromophorübergangsenergien. Dies wird anhand einer Monte-Carlo-Simulation bestätigt. Eine Analyse der Kettenkonformationen und der geometrischen Struktur einzelner Chromophore verschiedener Polymersysteme demonstriert den Einfluss der räumlichen Struktur konjugierter Polymere auf ihre photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften und zeigt Ursachen für die energetische Unordnung auf. Quantenchemische Rechnungen unterstreichen hierbei die experimentellen Ergebnisse.

5.1 Struktur und optische Eigenschaften eines Copolymers mit Farbstoffakzeptoren

Als Modellsystem zur Untersuchung des intramolekularen Energietransfers in konjugierten Polymeren kommt ein Copolymer zum Einsatz. Dieses weist neben einem Polyindenofluoren-Rückgrat^{2,263} Perylenfarbstoffe als Akzeptor-Endgruppen auf^{64,67,68,187,194}. Solche Copolymere finden Anwendung in organischen Leuchtdioden^{63,72,73}. Hierbei dienen die Farbstoffakzeptorgruppen, welche eine höhere Quanteneffizienz als das Polymergerüst aufweisen, einer Verbesserung der Emissionseffizienz des Materials unter optischer und elektrischer Anregung⁸³. Gleichzeitig erlauben sie eine einfache Modifikation der Emissionsfarbe des Copolymers^{63,70,84}. Auch die Emission von Weißlicht wurde in solchen Copolymeren nachgewiesen^{73,81}. In diesen Wirt-Gast-Materialien ist der Energietransfer ein Schlüsselprozess, der die optischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst^{65,71,74-79}. Dieser tritt in zwei Schritten auf: Eine Anregung kann entlang des Polymerrückgrats von Chromophor zu Chromophor transportiert werden, bis sie im letzten Schritt zum Farbstoffakzeptor transferiert wird^{65,76,77,79}. Hier wird zum ersten Mal gleichzeitig sowohl der Energietransfer entlang des Rückgrats als auch der Energietransfer zu den Farbstoffendgruppen auf der Ebene einzelner Polymerketten umfassend untersucht⁶⁸.

Die chemische Struktur^q ist in Abbildung 5.1 a) gezeigt. Die Anzahl der Wiederholeinheiten beträgt $n \approx 50^r$. Der relative Anteil des Farbstoffs ist daher sehr klein. Zudem weisen nicht alle Ketten zwei Akzeptorgruppen auf, etwa 50 % der Ketten haben nur an einem Ende einen Farbstoffakzeptor^{67,187}. Dies wird in Kapitel 5.2.2 nachgewiesen. Da chemische und strukturelle Defekte die Konjugation des π -Systems unterbrechen können¹⁵⁸, ergeben sich eine Reihe von Chromophoren, welche

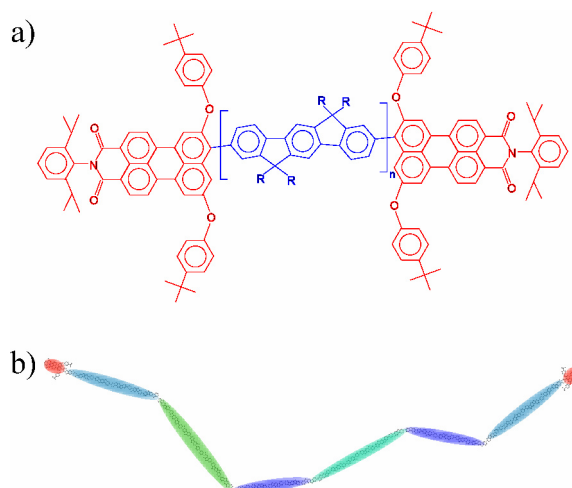


Abb. 5.1: a) Chemische und b) räumliche Struktur des mit Perylenfarbstoffen (rot) als Endgruppen versehene Polyindenofluoren (blau). Die Anzahl der Wiederholeinheiten n beträgt etwa 50. In b) ist die Polymerkette durch eine Anzahl gebundener Chromophore (farbige Ellipsen) dargestellt. Die Farbstoffendgruppen sind rot hervorgehoben. Die Synthese wurde von Dr. Sepas Setayesh durchgeführt.

^q α,ω -bis(N-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6-bis(4-tert-butylphenoxy)-3,4-dicarbonicacidimide-9-perylene-poly-2,8-(6,6,12,12-tetraethylhexyl)indenofluorene)

^r Die Polydispersität $D_{\text{Poly}} = M_w/M_n$ beträgt 3,6. Hierbei stehen M_w bzw. M_n für das Gewichtsmittel bzw. das Mittel der Zahl der Monomereinheiten des zugrunde liegenden Polymers.

den kleinsten spektroskopischen Einheiten konjugierter Polymere entsprechen, vergleiche Kapitel 2.3.2. Die Struktur des Copolymers ist in Abbildung 5.1 b) dargestellt. Man erkennt neben den Farbstoffakzeptorgruppen an den Kettenenden sechs schematisch dargestellte Chromophore^s. Im Rahmen dieses Kapitels sollen die Wechselwirkungen dieser Chromophore und der Chromophore mit den Farbstoffakzeptoren untersucht werden.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum eines Polyindenofluorens ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Man sieht in der Absorption wie in der Emission die spektrale Signatur des π - π^* -Übergangs (Maxima), welcher von vibronischen Banden gefolgt wird.

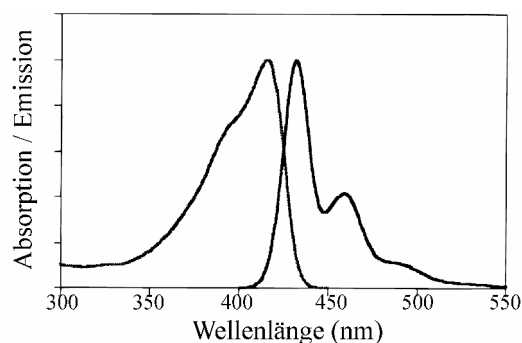


Abb. 5.2: Absorption und Emission von Polyindenofluoren (ohne Farbstoffakzeptoren) in Chloroform. Modifiziert nach Setayesh et al.².

Abbildung 5.3 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum eines ungebundenen Perylenfarbstoffs. Man erkennt in den Spektren eine ausgeprägte vibronische Struktur. Die Absorption weist ihr Maximum bei $\lambda=507$ nm auf, die Emission bei $\lambda=531$ nm.

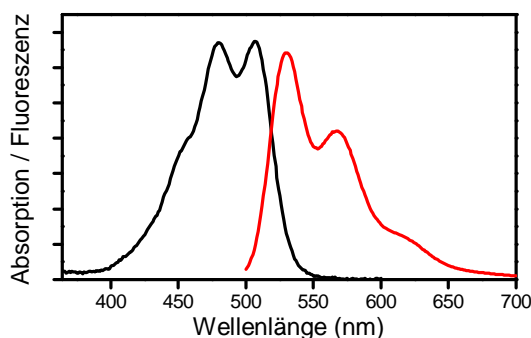


Abb. 5.3: Absorption und Emission eines ungebundenen Perylenfarbstoffs in Chloroform.

Abbildung 5.4 zeigt letztlich die Absorption und Emission des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens auf einer logarithmischen Skala^t. Man erkennt jeweils zwei Komponenten, welche durch einen Vergleich mit den Spektren des reinen Polyindenofluorens und des Perylens in den Abbildung 5.2 und 5.3 dem Polyindenofluoren-Rückgrat (kurzwelliger Anteil, blau) und den Farbstoffendgruppen (langwelliger Anteil, rot) zugewiesen werden können. Die Absorption des Rückgrats liegt bei etwa $\lambda=410$ nm, die wesentlich schwächere Absorption der Farbstoffakzeptoren bei $\lambda=530$ nm. Die Emission des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens unter Anregung des π - π^* -Übergangs des Polymerrückgrats bei $\lambda=380$ nm zeigt eine Überlagerung der Emission des Polymerrückgrats um $\lambda=424$ nm, gefolgt von einer Reihe von aufgelösten vibronischen

^s Dies stellt eine typische Anzahl an Chromophoren pro Polymerkette dar. Eine Abschätzung mittels definierter Oligomere ergibt eine (Mindest-) Länge eines Chromophors von etwa 5-7 Einheiten.

^t Die verwendeten Konzentrationen in Toluollösung betragen 10 $\mu\text{g/ml}$ für die Absorption bzw. 1 $\mu\text{g/ml}$ für die Emission. Damit kann bei der Emission eine Verzerrung des Spektrums durch Reabsorption ausgeschlossen werden.

Übergängen des Rückgrats, mit der Emission des Farbstoffakzeptors bei $\lambda=570$ nm. Die spektralen Signaturen des gebundenen Farbstoffakzeptors unterscheiden sich deutlich von denen des freien Perylens aus Abbildung 5.3. Am auffälligsten ist neben der langwelligeren Absorption und Emission des gebundenen Farbstoffs die weniger ausgeprägte Struktur der Spektren. Die spektrale Rotverschiebung des gebundenen Farbstoffs könnte von einer Ausdehnung seines π -Systems in das Polymerrückgrat stammen⁶⁷. Die unterschiedliche Struktur der Spektren des gebundenen und des freien Farbstoffs ist zudem ein Hinweis auf die abweichende Kopplung an

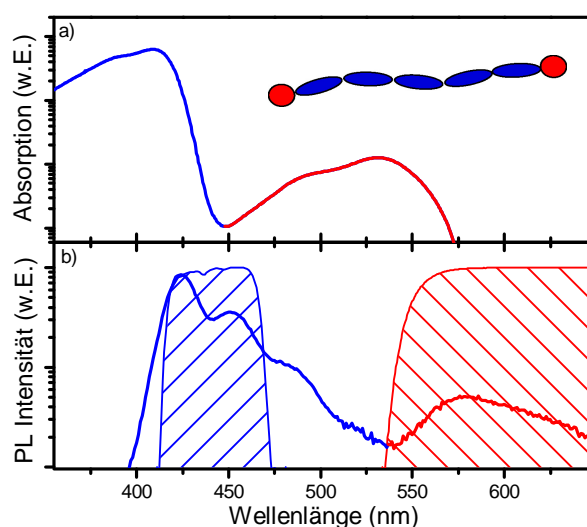


Abb. 5.4: Spektroskopische Charakterisierung des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens in Toluollösung. Das Absorptionsspektrum in a) setzt sich aus der dominierenden Absorption des Polymerrückgrats (blau) und der wesentlich schwächeren Farbstoffabsorption (rot) zusammen. Das Emissionsspektrum (b)) zeigt eine dominierende Emission des Polymerrückgrats (blau) und die schwache Emission des Farbstoffs (rot). Die verwendeten Filter zur Trennung der Emission des Polymerrückgrats und des Farbstoffs sind schraffiert eingezeichnet.

Molekülschwingungen. Eine kovalente Bindung des Farbstoffs an das Polymer verändert also seine optischen Eigenschaften¹⁹⁴, ein Umstand, dem bei der Konzeption solcher Donator-Akzeptor-Copolymere Rechnung getragen werden muss. Die Emission der Farbstoffendgruppen unter Anregung des Polymerrückgrats ist bereits ein erster Hinweis auf einen Energietransfer zu den Farbstoffakzeptoren. Dieser sollte aufgrund des spektralen Überlapps der Polymerrückgratmission mit der Absorption des Farbstoffakzeptors möglich sein.

Abbildung 5.5 a) zeigt das Photolumineszenz-Anregungsspektrum des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens unter ausschließlicher Detektion der Emission der Farbstoffendgruppen bei $\lambda=583$ nm. Zum Vergleich ist die Absorption des Copolymers als schwarze Kurve gezeigt. Das Anregungsspektrum ist auf die Absorption im spektralen Bereich des Farbstoffakzeptors skaliert. Man erkennt im Anregungsspektrum deutlich die Absorption des Polymerrückgrats unter Detektion der Farbstoffemission. Dies demonstriert den *Energietransfer vom Polymerrückgrat zum Farbstoffakzeptor*. Im spektralen Bereich der Absorption des Polymerrückgrats (bis $\lambda=450$ nm) liegt die Anregungskurve weit unterhalb der Absorptionskurve. Damit ist der Energietransfer zu den Farbstoffakzeptorgruppen in Lösung

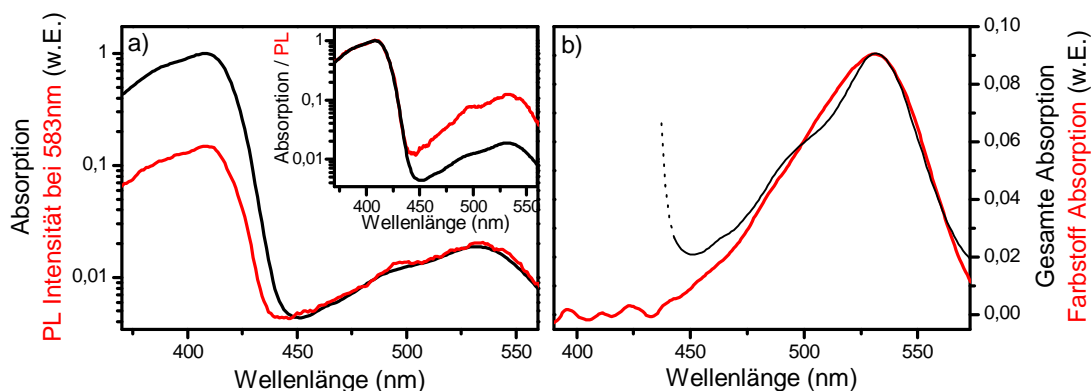


Abb. 5.5: In a) wird die Absorption des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens mit dem Photolumineszenz-Anregungsspektrum bei 583 nm verglichen. Im Nebenbild sind beide Kurven nochmals normiert dargestellt. Subtraktion der normierten Kurven ergibt in b) die isolierte Absorption der Farbstoffendgruppen (rot). Zum Vergleich ist die Absorption des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens im spektralen Bereich der Farbstoffakzeptoren in schwarz eingezeichnet.

nicht vollständig, sondern im Mittel eher ineffizient. Gleiches sieht man auch an der dominierenden Emission des Polymerrückgrats in Abbildung 5.4 b). In Toluollösung beträgt die Effizienz des Energietransfers zu den Farbstoffakzeptoren bei Raumtemperatur nur knapp 20%. Trotzdem ist der Energietransfer zu den Farbstoffendgruppen in Filmen des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens fast vollständig, sodass die Emission des Polymerrückgrats weitgehend gelöscht wird⁶⁷.

Ein genaues Wissen der isolierten Absorptionen beider Komponenten des Copolymers (Polymerrückgrat und Farbstoffakzeptoren) ist von großer Wichtigkeit für die Interpretation des intramolekularen Energietransfers. Die Effizienz der Farbstoffemission unter Anregung des Polymerrückgrats und folgendem Energietransfer bzw. der direkten Anregung der Farbstoffakzeptoren ist unterschiedlich. Daher kann man die Absorptionen beider Komponenten durch einen Vergleich des Absorptionsspektrums mit dem Anregungsspektrum auftrennen. Der *Überschuss* im normierten Anregungsspektrum des Farbstoffs im Vergleich zur Gesamtabsorption (siehe Nebenbild in 5.5 a)) entspricht seiner *direkten* Absorption, welche wie oben erläutert in einer wesentlich effizienteren Anregung des Farbstoffs resultiert. Eine Subtraktion des Absorptionsspektrums vom Anregungsspektrum im Nebenbild der Abbildung 5.5 a) ergibt die rote Kurve in Abbildung 5.5 b). Diese stellt die isolierte Absorption des Farbstoffakzeptors dar. Man erkennt, dass sich die Absorptionen des Polymerrückgrats und der Farbstoffakzeptoren (siehe Abbildungen 5.3 und 5.5) nicht überlappen. Aufgrund des großen spektralen Abstands lassen sich beide Komponenten daher leicht getrennt anregen. Dies macht die Interpretation des Energietransfers einfach, da eine ungewollte direkte Anregung des Farbstoffs unter Anregung des Polymerrückgrats ausgeschlossen werden kann.

5.2 Energietransfer in einzelnen Copolymerketten

In diesem wird Kapitel gezeigt, dass sich die Dynamik und Effizienz des intramolekularen Energietransfers von Polymerkette zu Polymerkette stark unterscheidet. Dies erlaubt im Vergleich zu Ensembelmessungen einen tieferen Einblick in die mikroskopische Natur des Energietransfers, der ganz entscheidend von Unordnungsphänomenen bestimmt wird^{9,48,49,54,129,165,264}.

5.2.1 Nachweis des Energietransfers mittels Fluoreszenzmikroskopie

Abbildung 5.6 a) demonstriert anhand Fluoreszenzmikroskopaufnahmen den Energietransfer vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren. Hierfür werden die Polymerketten in einer Zeonex-Matrix isoliert und bei einer Wellenlänge von $\lambda=395$ nm angeregt. Dies führt nach Kapitel 5.1 zu einer ausschließlichen Anregung des Polymerrückgrats. Die Emission wird mittels Interferenzfilter in die in Abbildung 5.4 markierten spektralen Bereiche aufgeteilt. Der blaue Kanal entspricht der Emission des Polymerrückgrats, der rote Kanal der Fluoreszenz der Farbstoffakzeptoren, welche ausschließlich via Energietransfer angeregt werden können. Dies ist im Schema in Abbildung 5.6 a) oben dargestellt. Man erkennt so die Energietransfereffizienz einzelner Polymerketten, visualisiert durch blaue Fluoreszenzpunkte (kein Energietransfer), violette Punkte (Emission des Polymerrückgrats und der Farbstoffakzeptoren, Energietransfer findet statt) bis hin zu roten Punkten (ausschließliche Emission des Farbstoffs, effizienter Energietransfer). Die *Energietransfereffizienz streut* also extrem von Polymerkette zu Polymerkette. Damit ist die in Kapitel 5.1 beobachtete, im Mittel recht ineffiziente Energietransferanregung der Farbstoffakzeptoren keine universelle Eigenschaft dieses Materialsystems, wie es aus Ensemble-Messungen⁶⁷ und quantenchemischen Berechnungen^{187,194} abgeleitet wurde. So weist ein Teil der Polymerketten sogar einen *höchst effizienten* Energietransfer zu den Farbstoffgruppen auf. Eine Analyse von Fluoreszenzmikroskopbildern wie denen in Abbildung 5.6 a) zeigt, dass knapp 25 % der Moleküle bei Raumtemperatur einen effizienten Energietransfer (>80 % Transfereffizienz) vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren aufweisen. Dies entspricht den roten Punkten in Abbildung 5.6 a). Diese Beobachtung deckt sich mit der Energietransfereffizienz eines in einer Zeonex-Matrix eingebetteten Ensembles bei Raumtemperatur von 26 %. Die Streuung der Energietransfereffizienz einzelner Polymerketten hat gewichtige Implikationen auf die Erstellung mikroskopischer Modelle des

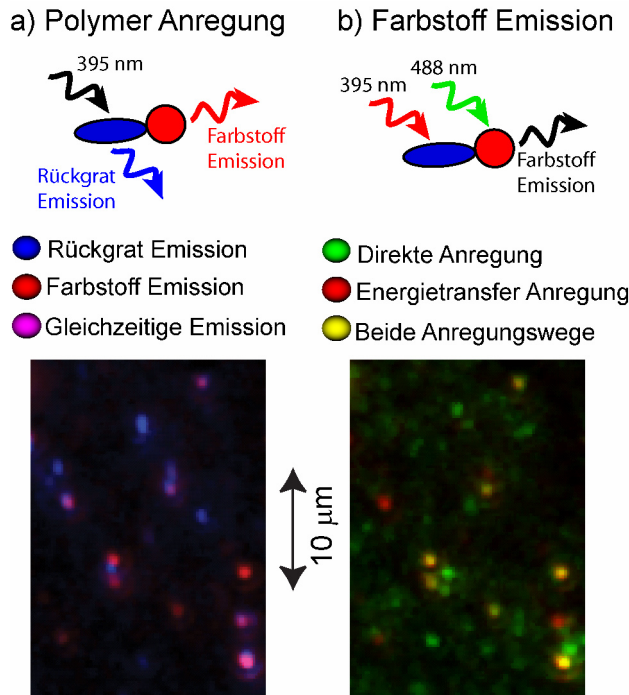


Abb. 5.6: Falschfarbenkodierte Fluoreszenzmikroskopaufnahmen des mit Farbstoffendgruppen versehenen Polyindenofluorens bei $T=300$ K. In a) ist die Emission unter Anregung des Polymerrückgrats ($\lambda=395$ nm) farbkodiert dargestellt (siehe Legende). Jeder Fluoreszenzpunkt entspricht der Emission einer einzelnen Polymerkette. b) zeigt die Emission der Farbstoffendgruppen bei verschiedenen Anregungswellenlängen (siehe Legende). Die Anregungsleistung der direkten Anregung der Farbstoffendgruppen ($\lambda=488$ nm) ist etwa zehnmal höher als die der Energieübertragung ($\lambda=395$ nm). In a) und b) ist derselbe Probenausschnitt gezeigt.

Energietransfers. Hier muss erwähnt werden, dass quantenmechanische Rechnung den mikroskopischen Energietransferprozess typischerweise anhand von (makroskopischen) Ensembledaten parametrisieren. Damit können sie die hier gezeigten Merkmale nicht reproduzieren^{67,187,194}.

In Abbildung 5.6 b) werden die verschiedenen Anregungspfade der Farbstoffakzeptoren untersucht. Dabei ist das Fluoreszenzmikroskopbild, welches hier ausschließlich die Emission der Farbstoffakzeptoren darstellt, anhand der *Anregungswellenlänge* farbkodiert. Die Fluoreszenzaufnahme stellt denselben Probenausschnitt dar wie Abbildung 5.6 a). Eine direkte Anregung resultiert in einer grünen Darstellung der Emission. Eine indirekte Energieübertragung des Farbstoffs ist rot kodiert. Die Überlagerung von grün und rot (gelb dargestellt) signalisiert, dass beide Anregungspfade möglich sind. Die direkte Anregung bei $\lambda=488$ nm wurde mit einer etwa zehnfach höheren Anregungsintensität als die Anregung des Polymerrückgrats bei $\lambda=395$ nm durchgeführt. Dies ist notwendig, um eine vergleichbare Emissionsintensität bei beiden Anregungsarten zu erzielen. Die große Anzahl an grünen Punkten zeigt Farbstoffendgruppen, bei denen nur eine direkte Anregung möglich ist. Diese entsprechen Farbstoffakzeptoren, welche nicht effizient über einen Energietransfer vom Polymerrückgrat angeregt werden können^u. Das gleicht der Beobachtung der zahlreichen

^u Gleichzeitig liegen in der Probe auch ein kleiner Teil ungebundener Farbstoffmoleküle vor, welche hier in jedem Fall grün erscheinen, da eine Anregung dieser bei $\lambda=395$ nm nicht möglich ist. Da im Folgenden zur Untersuchungen des Energietransfers immer eine Anregung des Polymerrückgrats bei $\lambda=395$ nm stattfindet, sind diese nichtgebundenen Farbstoffe zweitrangig und werden daher vernachlässigt.

blauen Punkte in Abbildung 5.6 a) und der Tatsache, dass der intramolekulare Energietransfer im Mittel recht ineffizient ist, vergleiche Kapitel 5.1. Die gelben Punkte (Anregung sowohl direkt als auch indirekt via Energietransfer möglich) unterstreichen die Tatsache, dass die Perylenfarbstoffe tatsächlich an den Polymerketten angebunden sind. Zudem demonstrieren sie eine effiziente Energietransferanregung, da die Emissionsintensität trotz einer um den Faktor 10 niedrigeren Anregungsleistung der indirekten Anregung gegenüber der direkten Anregung, vergleichbar ist. Dies illustriert die Eigenschaft der Polymerketten als *Lichtsammler*, indem sie eine Anregung des Polymerrückgrats effizient auf die Farbstoffmoleküle fokussieren^{68,191}. Damit ist aufgrund des großen Absorptionsquerschnitts des Polymerrückgrats eine (indirekte) Energietransferanregung effizienter als eine direkte Anregung der Farbstoffakzeptoren. Die wenigen roten Punkte können von einer ungünstigen Ausrichtung des absorbierenden Übergangsdipolmoments der Farbstoffe zur Polarisierung des anregenden Lasers bei $\lambda=488$ nm herrühren. Hierdurch ist nur die indirekte Anregung via Energietransfer möglich.

5.2.2 Dynamik des Energietransfers

Die zeitliche Dynamik der Fluoreszenz einzelner Emitter kann detaillierte Auskünfte über die photophysikalischen Prozesse multichromophorer Moleküle wie konjugierter Polymere geben^{90,91,176,238,265}.

Abbildung 5.7 a) zeigt die zeitliche Entwicklung der Farbstoffakzeptoremission einer isolierten Copolymer-Kette unter *direkter* Anregung der Farbstoffe mit linear polarisiertem Licht bei $\lambda=488$ nm. Die Emission ist sehr stabil und weist kaum Intensitätsfluktuationen auf. Anhand der zwei diskreten Stufen der Fluoreszenzintensität nach $t=11$ s und $t=116,75$ s erkennt man die unabhängige Emission zweier Emitter, welche nacheinander ausbleichen. Dies demonstriert, dass die farbstoffmarkierten Polyindenofluoren-Ketten typisch zwei Farbstoffe besitzen. Knapp die Hälfte aller Polymerketten weisen allerdings ein einstufiges Ausbleichen auf²⁶⁶. In diesem Fall befindet sich nur an einem Ende der Kette ein Farbstoffakzeptor.

Werden die Farbstoffakzeptoren nicht direkt, sondern mittels Energietransfer vom Polymerrückgrat angeregt (Anregungswellenlänge $\lambda=395$ nm), weist ihre Emission *ausgeprägte Intensitätsfluktuationen* auf. Dies ist in Abbildung 5.7 b) dargestellt. Da solche Intensitätsschwankungen bei einer direkten Anregung des Farbstoffakzeptors (Abbildung 5.7

a) nicht auftreten, sind sie eine Charakteristik des Energietransfers über das Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren. Die Effizienz des Energietransfers schwankt also zeitlich, ein Effekt der typisch für multichromophorische Systeme ist¹⁶⁶ und auch für das in Kapitel 4 beschriebene hybride Energietransfersystem auftritt. In Kapitel 5.3.3 wird ausführlich belegt, dass der Energietransfer entlang des Polymerrückgrats vom spektralen Überlapp der Emission bzw. Absorption benachbarter Chromophore abhängt. Die Emission und Absorption der Chromophore unterliegen einer spektralen Diffusion^{166,171,175}, wodurch sich auch ihr spektraler Überlapp zeitlich ändert. Damit kann man die zeitliche Fluktuation der Energietransfereffizienz entlang der Polymerketten erklären. Die Perioden, in denen der Farbstoffakzeptor nicht vom Polymerrückgrat angeregt wird (und daher nicht emittiert) können zudem von reversiblen, nichtstrahlenden Fallenzuständen auf dem Polymerrückgrat herrühren^{90,155,165,176,267}. Diese verhindern den Transfer einer Anregung des Polymerrückgrats zu den Farbstoffakzeptoren. Diese dunklen Zustände können Resultat einer reversiblen Oxidation des Polymers sein⁹⁰. Auch ein Ladungstransferzustand bzw. eine Ionisation des Polymers kommt in Frage^{177,178,268}. Gleichzeitig können Mehrfachanregungen des Polymerrückgrats¹⁹¹ in der Gegenwart von metastabilen Zuständen wie Ladungstransferzuständen zu einem Blockieren des Exzitonentransfers führen²⁶⁹.

Um die direkte Anregung mit der indirekten (Energietransfer-) Anregung der Farbstoffakzeptoren zu vergleichen, ist die Emissionsdynamik der Farbstoffakzeptoren einer einzelnen Polymerkette unter wechselnder Anregung bei $\lambda=395$ nm bzw. $\lambda=488$ nm in Abbildung 5.7 c) dargestellt. Neben dem unterschiedlichen Maß der Intensitätsfluktuationen

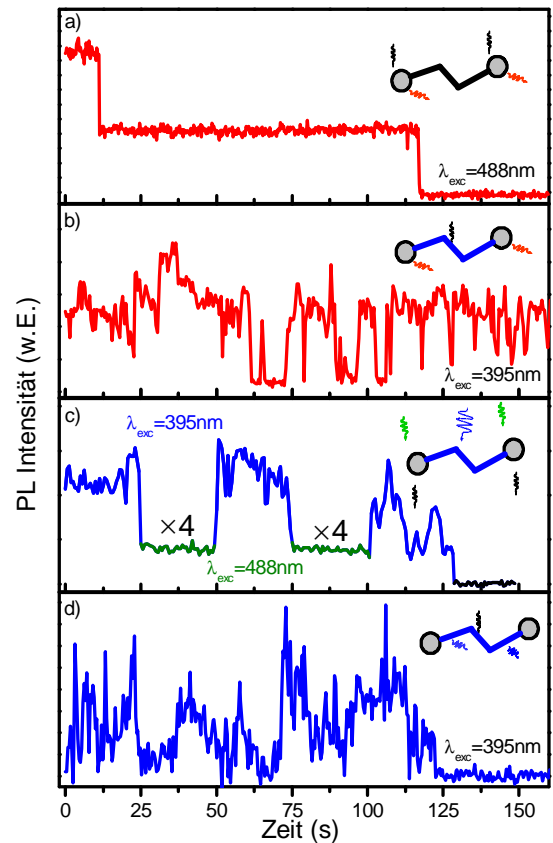


Abb. 5.7: Zeitliche Dynamik der Fluoreszenzintensität einzelner farbstoffmarkierter Polyindenofluoren-Ketten bei Raumtemperatur. In a) ist die Emissionsintensität der Farbstoffakzeptoren unter direkter Anregung bei gezeigt. b) stellt die Emissionsintensität der Farbstoffgruppen unter Energieterferanregung über den Polymerrückgrat bei dar. c) demonstriert die Emissionsintensität der Farbstoffakzeptoren bei abwechselnder direkter Anregung (grün) und indirekter Energieterferanregung (blau). d) stellt die Fluoreszenzintensität des Polymerrückgrats unter direkter Anregung dar.

wird eine starke Zunahme der Farbstoffemission unter Energietransferanregung deutlich. Dies illustriert die ausgeprägten Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere. Somit stellen konjugierte Polymere photonische Drähte dar, die den Transport und eine Ansammlung von Anregungen ermöglichen. Ähnliche Konzepte wurden schon von Tinnefeld et al. in synthetischen photonischen Drähten, bestehend aus einer Abfolge von Farbstoffmolekülen, realisiert^{260,270,271}. Die Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere erlauben eine Konzentrierung von Anregungen, wie in Kapitel 5.6 für einen polymerischen Lichtsammelkomplex gezeigt wird.

Abbildung 5.7 d) zeigt abschließend die zeitliche Entwicklung der Emission des *Polymerrückgrats* einer isolierten Copolymer-Kette. Die Intensitätsfluktuationen sind hier vergleichbar mit den Fluktuationen der Farbstoffemission unter Energietransferanregung in Abbildung 5.7 b). Dies unterstreicht die Rolle reversibler Fallenzustände, welche nicht nur den Energietransfer blockieren, sondern auch die Fluoreszenz des Polymerrückgrats löschen.

Zusammenfassend demonstriert Abbildung 5.7, dass der Energietransfer eine dynamische Größe ist und in seiner Effizienz zeitlich stark fluktuiert. Dies wiederum ist in mikroskopischen Modellen des Energietransfers zu berücksichtigen.

5.2.3 Zeitauflösung des Energietransfers

Abbildung 5.8 a) demonstriert mit Hilfe von zeitaufgelösten Fluoreszenzmikroskopbildern^v die Dynamik des intramolekularen Energietransfers. Sie zeigen die Emission des Polymerrückgrats (blau) bzw. der Farbstoffakzeptoren (rot) in einem zeitlich verschiebbaren, 200 ps kurzen Zeitfenster nach gepulster Anregung (Pulslänge <100 fs) des Polymerrückgrats bei $\lambda=395$ nm. Aufgrund der ausschließlichen Anregung des Polymerrückgrats ist die Emission der Farbstoffendgruppen nur infolge von Energietransfer beobachtbar. Man erkennt, dass die Emissionsintensität des Polymerrückgrats nach Anregung sofort sichtbar ist, und innerhalb von etwa 600 ps abklingt. Die Emission der Farbstoffakzeptoren dagegen steigt langsam an und fällt wesentlich langsamer ab. Dies stellt die erste Visualisierung der Fluoreszenzdynamik eines einzelnen Akzeptormoleküls dar. Die über die Emission von 65 bzw. 95 Polymerketten im spektralen Bereich der Emission des Polymerrückgrats bzw. der

^v Hierbei zeigen die Fluoreszenzmikroskopbilder der Polymerrückgratmission (blau) bzw. der Farbstoffakzeptoremission (rot) unterschiedliche Probenstellen.

Farbstoffakzeptoren summierte Intensität ist in Abbildung 5.8 b) als Funktion der Zeit gezeigt. Als Referenz dient eine Messung der zeitlichen Fluoreszenzdynamik des Copolymer-Ensembles mittels einer Streak-Kamera^w. Auch hier wird die verzögerte Fluoreszenz der Farbstoffakzeptoren sichtbar. Der langsame Anstieg der Emission demonstriert den Energietransfer entlang der Polymerkette zu den Farbstoffakzeptoren, der sich auf einer Zeitskala von einigen 100 ps abspielt¹⁹⁴. Damit ist der intramolekulare Energietransfer wesentlich langsamer als der intermolekulare Energietransfer (wenige ps), der in geschlossenen Filmen dominiert^{65,67,186-188,194,225,272}.

Um den sehr schnellen und effizienten *intermolekularen* Energietransfer zu Farbstoffakzeptoren in Filmen^{67,76,77,187,188,194} zu

erklären, muss der letzte Energietransferschritt zu den Farbstoffakzeptoren notwendigerweise schnell sein. Anhand des in Abbildung 5.8 demonstrierten, wesentlich langsameren *intramolekularen* Energietransfers kann daher davon ausgegangen werden, dass vor dem Anregungstransfer zum Farbstoffakzeptor eine mehrschrittige Wanderung der Anregung über das Polymerrückgrat erfolgt. Diese wird schon hier als der die Effizienz des Energietransfers limitierender Prozess identifiziert.

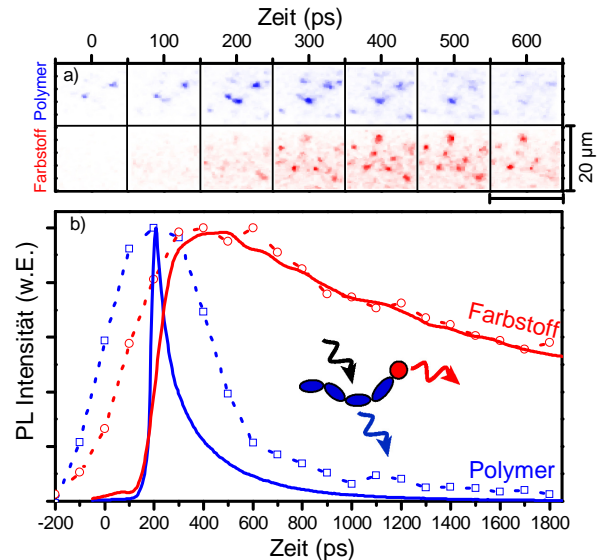


Abb. 5.8: Zeitaufgelöster Energietransfer im farbstoffmarkierten Polyindenofluoren entlang des Polymerrückgrats zu den Farbstoffendgruppen bei Raumtemperatur. Die Anregung findet bei $\lambda=395$ nm (Anregung des Polymerrückgrats) statt. In a) zeigen Fluoreszenzmikroskopaufnahmen die Intensität einzelner Polymerketten spektral nach der Emission des Polymerrückgrats (blau) und Farbstoffendgruppen (rot) getrennt. Die Aufnahmen entsprechen jeweils einem 200 ps kurzen Zeitintervall, welches schrittweise um 100 ps nach hinten geschoben wird. b) zeigt die Summation der zeitaufgelösten Fluoreszenzintensitäten vieler einzelner Polymerketten für das Polymerrückgrat (blaue Quadrate) und den Farbstoff (rote Kreise). Zum Vergleich sind die Fluoreszenzzerfallskurven des Copolymers im Ensemble, spektral nach der Emission des Polymerrückgrats und der Farbstoffakzeptoren aufgespalten, gezeigt. Diese wurden mit einer Streak-Kamera gemessen.

^w Eine Streak-Kamera dient der zeitlichen Auflösung von Fluoreszenzsignalen. Hierbei trifft die spektral aufgesplante Emission auf eine Photokathode, aus der sie eine zur Intensität proportionale Anzahl an Elektronen herauslöst. Diese werden mit Hilfe elektrischer Felder in Richtung eines Phosphorschirms beschleunigt. Auf dem Weg dient ein senkrechtes, sich zeitlich schnell sägezahnförmig änderndes elektrisches Feld einer vertikalen Ablenkung der Elektronen. Die Fluoreszenz wird also zeitabhängig über die Vertikale „verschmiert“ (engl. *to streak*). So erzielt man eine Zeitauflösung des Bildes, welches letztlich entsteht, wenn die Elektronen auf den Phosphorschirm treffen. Zusätzlich befindet sich vor dem Phosphorschirm ein Sekundärelektronenverstärker. Dieser wird benötigt, um die schwachen Signale ausreichend zu verstärken, damit sie dargestellt werden können.

5.3 Temperaturabhängigkeit des Energietransfers in einzelnen Copolymerketten

Im Folgenden wird eine spektroskopische Untersuchung der Emission einzelner Chromophore des Polymerrückgrats und der Farbstoffakzeptoren präsentiert. Da die individuellen Emissionslinienbreiten stark temperaturabhängig sind^{165,251}, findet die Spektroskopie bei $T=5\text{ K}$ statt. Hier wird die energetische Unordnung der Chromophorübergangsenergien deutlich, da nun die Linienbreite der individuellen Übergänge wesentlich schmäler als die inhomogene Verbreiterung des Ensembles ist. Es wird gezeigt, dass der Energietransfer zu den Farbstoffakzeptoren thermisch aktiviert ist. Eine Monte-Carlo-Simulation bestätigt, dass der Anregungstransport entlang des Polymerrückgrats analog zu dem in Kapitel 4 beschriebenen Hybrid-System durch den spektralen Überlapp der optischen Übergänge benachbarter Chromophore limitiert ist. Die energetische Unordnung behindert damit den Energietransfer. Der finale Schritt des Anregungstransfers zu den Farbstoffakzeptoren ist sehr effizient. Dies ist überraschend, da der spektrale Überlapp bei $T=5\text{ K}$ aufgrund der schmalen individuellen Übergänge der Donatoremission und der Akzeptorabsorption extrem gering ist. Dieser geringe Überlapp limitiert den Energietransfer zum Farbstoffakzeptor aber nicht.

5.3.1 Tieftemperatur-Einzelmolekülspektren

Abbildung 5.9 zeigt typische Einzelmolekülemissionsspektren des Polymerrückgrats, der Farbstoffendgruppen und des ungebundenen Farbstoffs bei $T=5\text{ K}$. Die Emission zeigt jeweils ein globales Intensitätsmaximum, welches von einer Anzahl an niederenergetischen Maxima gefolgt wird. Diese können der vibronischen Progression zugeordnet werden. Am auffälligsten sind hier die C=C Streckschwingungen, die etwa 1320 bzw. 1620 cm^{-1} (163 meV bzw. 202 meV) vom Hauptmaximum verschoben sind¹⁷⁵. Sie sind typisch für konjugierte Polymere. Des Weiteren ist das Hauptmaximum zu niedrigeren Energien hin verbreitert. Die Ursache ist eine Überlagerung des elektronischen 0-0 Übergangs mit dem Phononenseitenband^{261,273}, welches von der linearen Kopplung der Elektronen an akustische Phononen herrührt. Dieses entspricht einer Phononenerzeugung bei der Emission eines Photons. Der Effekt ist am auffälligsten für die Farbstoffendgruppen. Das gezeigte Emissionsspektrum des Polymerrückgrats hat eine Linienbreite von weniger als 1 nm

($\Gamma_{\text{individuell}}^{\text{Polymer}} = 7 \text{ meV}$). Das Spektrum des gebundenen Farbstoffs unterscheidet sich analog zu den Ensemblespektren aus Kapitel 5.1 sowohl in der Emissionsenergie als auch in der Linienbreite deutlich vom Spektrum des freien Farbstoffs. Die Rotverschiebung der Emission des gebundenen Farbstoffs stammt wahrscheinlich von einer Ausdehnung seines π -Systems in das des Polymerrückgrats⁶⁷. Diese erhöhte

Delokalisierung der π -Elektronen führt zu einer niedrigeren Energie des elektronischen Übergangs. Im Förster-Bild des Energietransfers vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffendgruppen ist diese Rotverschiebung ungünstig, da sie den spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption reduziert. Die erhöhte Linienbreite des gebundenen Farbstoffs ($\Gamma_{\text{individuell}}^{\text{Farbstoffendgruppe}} = 50 \text{ meV}$) im Vergleich zum freien Farbstoff ($\Gamma_{\text{individuell}}^{\text{freierFarbstoff}} < 3 \text{ meV}$) wurde zuvor schon in Dendrimeren beobachtet²¹³. Als Ursache könnte eine stärkere Phononenkopplung in Frage kommen, deren Ursprung nicht vollständig geklärt ist.

Unordnungsphänomene aufgrund unterschiedlicher dielektrischer Nanoumgebungen^{11,110}, chemischer und struktureller Defekte, variierender Kettenkonformationen und fluktuierender elektrischer Felder¹⁷¹ ergeben eine energetische Verteilung der Emission der individuellen Chromophore^{151,163,170}. Dies resultiert in einer inhomogenen Verbreiterung des Ensembles. Die Spektroskopie einzelner Polymerketten ist in der Lage, die inhomogene Verbreiterung zu überwinden und seine Verteilung

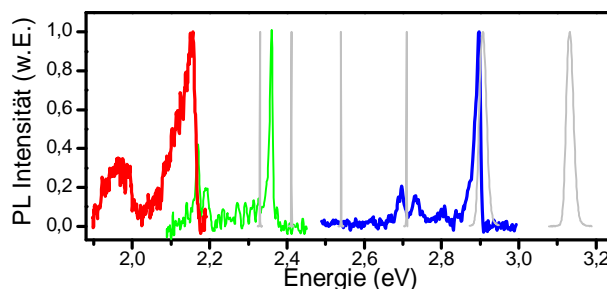


Abb. 5.9: Tieftemperatureinzelmolekülspektren der Rückgratmission (blau) und der Farbstoffendgruppenmission (rot) des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens unter Anregung des Polymerrückgrats bei $\lambda = 395 \text{ nm}$. Das Einzelmolekülemissionsspektrum eines ungebundenes Perylenfarbstoffs ist grün dargestellt. Die grauen Linien repräsentieren die im Experiment verwendeten Laserlinien.

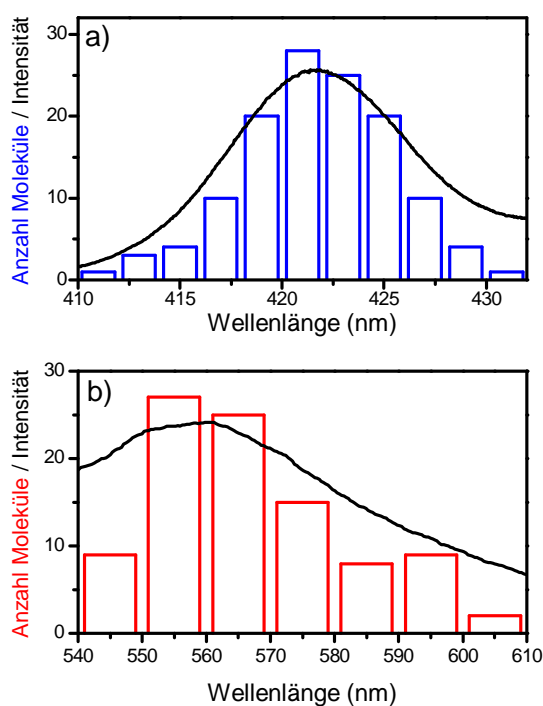


Abb. 5.10: Histogramme der Einzelmolekülemissionsmaxima des Polymerrückgrats (a) und der Farbstoffendgruppen (b) bei $T = 5 \text{ K}$. In schwarz sind die Emissionsspektren des Ensembles als Referenz gegeben. Die Anregungswellenlänge beträgt jeweils $\lambda = 395 \text{ nm}$.

aufzulösen^{179,274}. Ein Histogramm der Emissionsenergien der Chromophore des Polymerrückgrats ist in Abbildung 5.10 a) gezeigt. Die überlagerte Kurve der Ensembleemission illustriert den Zusammenhang der Emissionsmaxima einzelner Ketten mit den spektralen Eigenschaften des Ensembles. Die Breite der inhomogenen Verteilung der Emission des Polymerrückgrats beträgt $\Gamma_{in\text{ho}}^{\text{Polymer}} = 58 \text{ meV}$ und ist damit wesentlich größer als die individuelle Linienbreite des einzelnen Chromophors ($\Gamma_{\text{individuell}}^{\text{Polymer}} = 7 \text{ meV}$, siehe oben) bei $T = 5 \text{ K}$. Dies resultiert im Mittel in einem geringen spektralen Überlapp benachbarter Chromophore. Die Emission der Farbstoffendgruppen unterliegt einer wesentlich größeren inhomogenen Verbreiterung von mehr als 40 nm ($\Gamma_{in\text{ho}}^{\text{Farbstoffendgruppe}} = 160 \text{ meV}$).

Für eine Beschreibung der Transfereffizienz einer Anregung vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren benötigt man spektrale Informationen über die Absorption eines einzelnen Farbstoffakzeptormoleküls. Aufgrund experimenteller Limitationen ist aber nur die Emission einzelner Emitter zugänglich. Mittels der Spiegelrelation von Emission und Absorption¹⁰ soll daher eine Abschätzung der Absorption realisiert werden¹²⁷, vergleiche Kapitel 2.2. Da der verwendete Perylenfarbstoff sehr rigide ist, fällt die strukturelle Relaxation im angeregten Zustand gering aus. Daher sollte die Qualität einer solchen Abschätzung adäquat sein¹⁰. Dazu ist in Abbildung 5.11 a) die Emission der Farbstoffakzeptoren im Ensemble rot dargestellt. Spiegelt man diese bezüglich der Energie und verschiebt sie um die aus dem Ensemble bekannte Stokes-Verschiebung, erhält man die schwarze Kurve als Abschätzung der Absorption. Ein Vergleich mit der isolierten Absorption der Farbstoffendgruppen aus Kapitel 5.1 zeigt, dass die Spiegelrelation sehr gut zutrifft. Eine

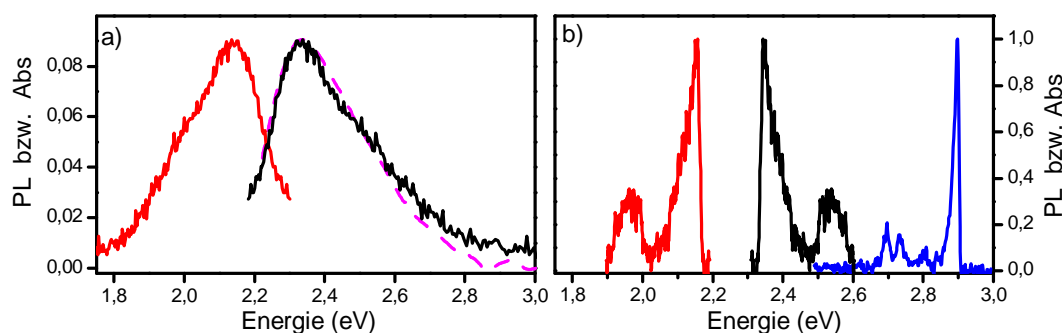


Abb. 5.11: Abschätzung des Absorptionsspektrums der Farbstoffendgruppen. In a) ist das Emissionsspektrum des gebundenen Farbstoffs (rot) und das bezüglich der Emissionenergie gespiegelte Spektrum (schwarz) als Abschätzung der Absorption gezeigt. Hierbei ist die Absorption um die Stokes-Verschiebung zu höheren Energien hin verschoben. Die isolierte Farbstoffabsorption aus Abbildung 5.5 ist gestrichelt eingezeichnet. In b) sind ausgehend hiervon die Emission einer einzelnen Farbstoffendgruppe (rot), die aus der Spiegelrelation gewonnene Absorption dieser Farbstoffendgruppe (schwarz) und das Einzelmolekülemissionsspektrum des Polymerrückgrats (blau) bei 5 K gezeigt. Es wird deutlich, dass bei niedrigen Temperaturen der spektrale Überlapp zwischen Polymerrückgratemitmission (blau) und Farbstoffabsorption (schwarz) minimal wird.

Abschätzung der Absorption eines einzelnen Farbstoffakzeptors mittels einer solchen Spiegelrelation ist in Abbildung 5.11 b) dargestellt. Man sieht, dass der spektrale Überlapp der Emission des Polymerrückgrats (blau) mit der Absorption des Farbstoffakzeptors (schwarz) sehr gering ist. Eine Überlappung ist nur zwischen den vibronischen Unterniveaus zu erwarten, welche eine geringe Intensität aufweisen. Da zudem die spektralen Positionen der Emission des Polymerrückgrats bzw. der Absorption des Farbstoffakzeptors stark von Molekül zu Molekül schwanken (siehe Abbildung 5.10), sollte ein Energietransferprozess vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffendgruppen ineffizient und unwahrscheinlich sein. Dies wird in Kapitel 5.3.3.2 noch ausführlich erläutert und quantifiziert.

Das isolierte Absorptionsspektrum der Farbstoffendgruppen in Abbildung 5.5 b) zeigt, dass ein spektraler Überlapp der Donatoremission mit energetisch höher gelegenen Absorptionsbanden der Farbstoffakzeptoren experimentell ausgeschlossen werden kann. Zudem wurde eine direkte Anregung einzelner Farbstoffendgruppen mit den in Abbildung 5.9 gezeigten Laserlinien zwischen $\lambda=425$ nm und $\lambda=532$ nm getestet. Damit konnte die in Abbildung 5.5 b) gezeigte Absorption qualitativ nachempfunden werden, eine Anregung war nur für $\lambda=488$ nm und darüber nachweisbar.

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass trotz des geringen spektralen Überlapps zwischen der Emission des Polymerrückgrats und der Absorption der Farbstoffendgruppen ein äußerst effizienter Anregungstransfer vom Polymerrückgrat zum Farbstoffakzeptor auftreten kann.

5.3.2 Nachweis des Energietransfers bei tiefen Temperaturen

Analog zu Kapitel 5.2.1 wird in Abbildung 5.12 a) der Energietransfer vom Polymerrückgrat (blau kodiert) zu den Farbstoffakzeptoren (rot) mittels Fluoreszenzmikroskopaufnahmen bei $T=5$ K unter ausschließlicher Anregung des Polymerrückgrats bei $\lambda=395$ nm nachgewiesen. Wiederum erkennt man eine dominierende Anzahl der blauen Fluoreszenzpunkte, welche Polymerketten repräsentieren, in denen kein Anregungstransfer zu den Farbstoffakzeptoren stattfindet. Dies unterstreicht den im Mittel recht ineffizienten Energietransfer, welcher noch weniger effizient ausfällt als bei Raumtemperatur, vergleiche Abbildung 5.6. Gleichzeitig zeigen aber die roten Punkte in Abbildung 5.12 a), welche die Emission der Farbstoffakzeptoren kodieren, einen hoch effizienten Energietransfer zu den Farbstoffendgruppen auf. In Abbildung 5.12 b) ist eine Statistik der Emissionsanteile der

einzelnen Polymermoleküle nach Emission des Polymerrückgrats (blau) bzw. der Farbstoffendgruppen (rot) getrennt gezeigt. Diese Art der Darstellung unterstreicht nochmals die großen Schwankungen der Energietransfereffizienz zu den Farbstoffakzeptoren. Auch hier erkennt man die dominierende Emission des Polymerrückgrats. Gleichzeitig zeigen aber auch einige Polymerketten einen effizienten Energietransfer. Abbildung 5.13 stellt für die in Abbildung 5.12 b) gezeigten Polymerketten die Verteilung der Energietransfereffizienz vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffendgruppen dar. Die Effizienz Q des Energietransfers ist analog zu Kapitel 4.4.2 definiert^x:

$$Q = \frac{I_{\text{Akzeptor}} / QY_{\text{Akzeptor}}}{I_{\text{Donator}} / QY_{\text{Donator}} + I_{\text{Akzeptor}} / QY_{\text{Akzeptor}}}$$

Man erkennt eine große Streuung der Energietransfereffizienz, welche im Ensemble verborgen bleibt, für eine mikroskopische Modellbildung aber wichtig ist. Die Streuung der Energietransfereffizienz kann sowohl durch eine schwankende Effizienz des finalen Anregungstransports zum Farbstoffakzeptor, als auch durch eine fluktuierende Effizienz der Migration einer Anregung entlang des Polymerrückgrats hervorgerufen werden. Für den Energietransfer entlang des Polymerrückgrats dürften die energetischen Lagen benachbarter Chromophore entscheidend sein: Liegt zum Farbstoffakzeptor hin ein monotoner Abfall ihrer Übergangsenergien vor, sollte ein effizienter, kaskadierter Anregungstransport⁵² entlang der Kette zum Farbstoffakzeptor möglich sein. In diesem Fall entsprechen die Polymerketten photonischen Drähten, analog zu synthetischen Komplexen bestehend aus Farbstoffmolekülen

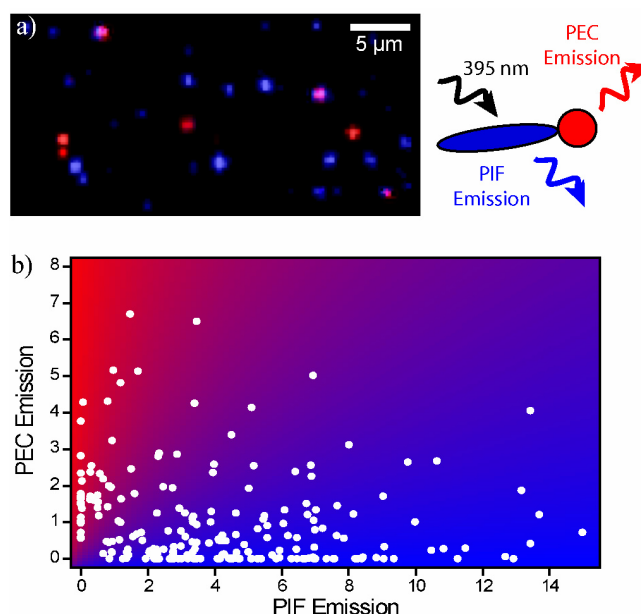


Abb. 5.12: Nachweis des Energietransfers entlang isolierter Polymerketten zu den Farbstoffendgruppen für das farbstoffmarkierte Polyindeno-fluoren bei $T=5$ K. Die Anregung findet bei $\lambda=395$ nm statt. Die farbkodierte Fluoreszenzmikroskopaufnahme in a) zeigt Moleküle ohne Energietransfer (blau), Moleküle mit mittlerer Energietransfereffizienz (violett als Mischfarbe von blau und rot) und mit effizientem Energietransfer (rot) zur Farbstoffendgruppe. In b) ist die Energietransfereffizienz einzelner Moleküle durch ihre relative Emissionsstärke im blauen Spektralbereich (Polymerrückgrat) und im roten Spektralbereich (Farbstoffakzeptor) gezeigt. Die spektral getrennten Aufnahmen (blau, rot) wurden sequentiell gewonnen und überlagert.

^x Die Quanteneffizienz ungebundener Perylenfarbstoffe beträgt 95%. Nach Fron et al. erniedrigt die chemische Bindung des Farbstoffs die Quanteneffizienz in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums leicht. Die Quanteneffizienz des Polymerrückgrats wird mit 40 % abgeschätzt.

mit abnehmenden Übergangsenergien von Tinnefeld et al.²⁶⁰. Für einige Ketten liegt die Transfereffizienz zu den Farbstoffakzeptoren nahe 100 %, die Fluoreszenz des Polymerrückgrats ist daher vollständig gelöscht. Dies erscheint überraschend, da der spektrale Überlapp zwischen der Emission des Polymerrückgrats und der Absorption der Farbstoffendgruppen bei T=5 K sehr

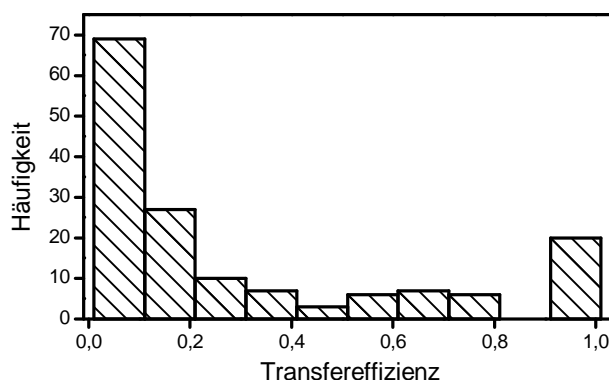


Abb. 5.13: Histogramm der Energietransfereffizienzen vom Rückgrat zu den Farbstoffakzeptoren einzelner farbstoffmarkierter Polyindenofluoren-Ketten unter Anregung des Polymerrückgrats ($\lambda=395$ nm) bei T=5 K.

gering ist, siehe Abbildung 5.11. Abbildung 5.12 b) zeigt, dass die Ketten, welche eine ausschließliche Emission der Farbstoffendgruppen zeigen, eine unterdurchschnittliche Gesamtintensität aufweisen. Daher lässt sich vermuten, dass es sich um eher kurze Polymerketten handelt, deren Absorptionsquerschnitt gering ist. Aufgrund der kleinen Zahl der Chromophore des Polymerrückgrats ist in diesen Fällen eine vollständige Löschung der Fluoreszenz des Polymerrückgrats möglich. In Kapitel 5.3.3 wird gezeigt, dass der Energietransfer entlang des Polymerrückgrats bei T=5 K durch die energetische Unordnung der Chromophorübergangsenergien begrenzt wird. Daher ist eine vollständige Löschung der Emission des Rückgrats nicht ohne weiteres möglich. So dürfte ein Großteil der Ketten aus Abbildung 5.12, welche eine deutliche Emission der Farbstoffakzeptoren und des Polymerrückgrats zeigen, tatsächlich dennoch eine sehr hohe Energietransfereffizienz zum Farbstoffakzeptor aufweisen.

Zusammenfassend kann ein sehr effizienter Energietransfer zu den Farbstoffakzeptoren auftreten, auch wenn der spektrale Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption sehr gering ist. Die möglichen physikalischen Ursprünge sollen im nächsten Kapitel erläutert werden.

5.3.3 Thermische Aktivierung des Energietransfers: Linienbreitenbegrenzte Prozesse und Abweichungen vom Förster-Formalismus

Abbildung 5.14 zeigt die Temperaturaktivierung des Energietransfers vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren. Man erkennt einen (relativ schwachen) Anstieg der Transfereffizienz von etwa 15 % bei $T=5\text{ K}$ auf rund 26 % bei Raumtemperatur. Zur Analyse der thermischen Aktivierung des intramolekularen Energietransfers muss man sich vor Augen führen, dass der

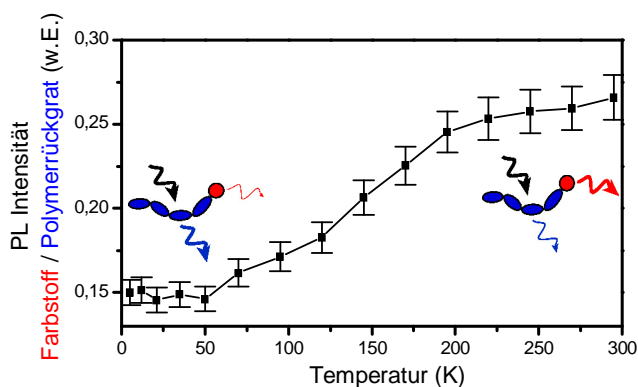


Abb. 5.14: Temperaturabhängige Aktivierung des Energietransfers zu den Farbstoffakzeptoren. Das Verhältnis der Farbstoffemission zur Polymerrückgrat-emission isolierter farbstoffmarkierter Polyindeno-fluoren-Ketten ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Anregung findet bei $\lambda=395\text{ nm}$ statt.

Energietransfer vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren in zwei Schritte zerlegt werden kann: Zunächst findet der Transport einer Anregung über das Polymerrückgrat von Chromophor zu Chromophor statt. In einem letzten Schritt kann dann der Transfer der Anregungsenergie zu einem der Farbstoffakzeptoren stattfinden^{65,76}. In Kapitel 5.3.3.1 soll analog zu den Arbeiten von Müller et al.¹⁶⁵ gezeigt werden, dass die thermische Aktivierung des Energietransfers mittels eines *linienbreitenbegrenzten* Anregungstransfers¹⁶⁵ entlang des Polymerrückgrats gut erklärt werden kann. Dies entspricht den Beobachtungen im hybriden System in Kapitel 4.4. Hier ist es der individuelle spektrale Überlapp benachbarter Chromophore, der die Effizienz des Energietransfers bestimmt. Dieser Mechanismus wird mit einer Monte-Carlo-Simulation belegt.

Der letzte Transferschritt der Anregung vom Polymerrückgrat zu einer Farbstoffendgruppe lässt sich *nicht* im Rahmen der Förster-Theorie erklären, da der geringe spektrale Überlapp bei $T=5\text{ K}$ den beobachteten, effizienten Energietransfer nicht möglich erscheinen lässt. Dies wird in Kapitel 5.3.3.2 quantifiziert. Zudem wird gezeigt, dass die Abnahme des spektralen Überlapps von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen weitaus größer als die beobachtete Abnahme der Energietransfereffizienz zu den Farbstoffendgruppen ist. Damit ist der (geringe) spektrale Überlapp beim Anregungstransfer zu den Farbstoffakzeptoren kein den Energietransfer limitierender Prozess.

Im Folgenden soll der Einfluss der Temperatur auf beide Schritte der Energietransfers, die Migration entlang des Polymerrückgrats und der finale Anregungstransfer zu den Farbstoffakzeptoren, getrennt diskutiert werden.

5.3.3.1 Linienbreitenbegrenzte Migration einer Anregung entlang des Polymerrückgrats

Wird eine Anregung optisch generiert, kann sie in der inhomogenen energetischen Verteilung der Chromophor-Zustände durch Energietransferprozesse relaxieren, solange ein ausreichender spektraler Überlapp der beteiligten Übergänge vorhanden ist^{67,165,180,194}. Ist die Anregung in einem (lokalen) energetischen Minimum angelangt, ist die Absorption eines Phonons für einen weiteren Migrationsschritt notwendig. Die energetische Breite der inhomogenen Verteilung der Übergangsenergien ist für das betrachtete Polyindenofluoren mit $\Gamma_{inho}^{Polymer} = 58 \text{ meV}$ größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur ($k_B T = 25 \text{ meV}$). Daher ist zu erwarten, dass eine Anregung auch bei Raumtemperatur in einem energetischen (Neben-) Minimum gefangen sein kann. Je tiefer die Temperatur ist, desto geringer wird aufgrund der abnehmenden Linienbreite benachbarter Chromophore auch ihr spektraler Überlapp. Der Anregungstransport sollte daher ineffizienter werden. Der Energietransfer ist also letztlich durch die energetische Unordnung der Chromophorübergangsenergien limitiert.

Einen guten Einblick in die Temperaturabhängigkeit des Energietransfers entlang des Polymerrückgrats erlaubt die in Abbildung 5.15 dargestellte Messung der Polarisationsanisotropie einzelner farbstoffmarkierter Polyindenofluoren-Ketten. Die Polarisationsanisotropie ist nach Kapitel 3.4.3 zu $r = (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$ definiert, wobei die extremalen Emissionsintensitäten während Rotation der Ebene der Anregungspolarisation bzw. eines Analysators bestimmt werden. Als Referenz ist die Polarisationsanisotropie der Anregung einzelner Polymerketten für $T = 5 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ dargestellt. Die Anisotropie der Anregung ist ein Maß der relativen Ausrichtungen der einzelnen Chromophore untereinander, und berücksichtigt *alle* Chromophore einer Polymerkette. Aufgrund der relativ niedrigen Anisotropie der Anregung typischer Ketten kann man schließen, dass die Ketten geknickt gewinkelt vorliegen. Damit weisen die einzelnen Chromophore einen Winkel untereinander auf. Gleichzeitig zeigt Abbildung 5.15 die Anisotropie der *Emission des*

Polymerrückgrats^y. Die Anisotropie der Emission ist ein Maß für die relative Ausrichtung der *emittierenden* Chromophore. So ist eine Anisotropie von $r=1$ (linear polarisierte Emission) ein starkes Indiz für die Emission eines einzelnen Chromophors einer gewinkelten Polymerkette.

Man stellt fest, dass die Emission im Vergleich zur Anregung zu höheren Anisotropiewerten verschoben ist. Dies zeigt, dass sich die absorbierenden Chromophore (d.h. alle Chromophore der Kette) von den emittierenden Chromophoren unterscheiden. Damit wird eindeutig ein Energietransfer entlang des Polymerrückgrats nachgewiesen. In Abbildung 5.15 a) wird deutlich, dass die Emission bei Raumtemperatur überwiegend von wenigen, häufig nur einem einzelnen Chromophor stammt (linear polarisierte Emission),

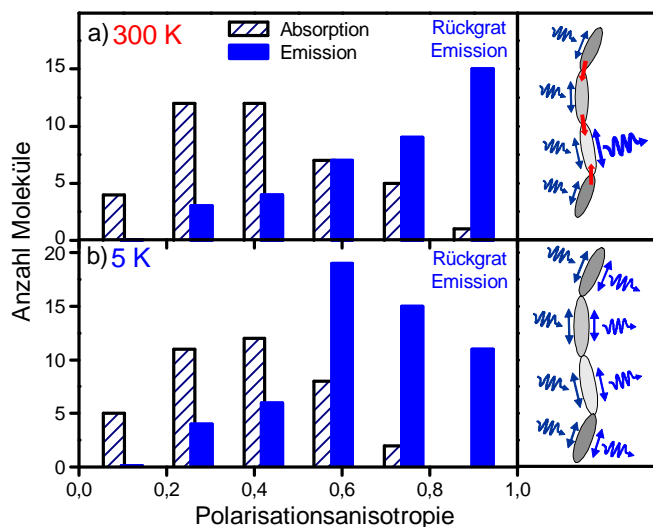


Abb. 5.15: Temperaturabhängige Polarisationsanisotropie der Emission (gefüllte Balken) im Vergleich zur Polarisationsanisotropie der Anregung (gestrichelte Balken) für das farbstoffmarkierte Polyindenofluoren. Die Anregung findet bei $\lambda=395$ nm statt. Die Temperatur beträgt $T=300$ K für a) und $T=5$ K für b). Die Abbildungen rechts illustrieren den temperaturaktivierten Energietransfer zwischen den Chromophoren einer Polymerkette: in a) emittieren nur wenige Chromophore (starke Kopplung), in b) mehrere (schwache Kopplung).

obwohl die gesamte Kette absorbiert. Die Anregung wird also wie bei einem Trichter auf eine emittierende Einheit geführt. Abbildung 5.15 b) zeigt, dass die Anisotropie der Anregung für $T=5$ K und $T=300$ K vergleichbar ist. Dies ist leicht einsichtig, da sie die räumliche Struktur der Polymerketten widerspiegelt, die aufgrund der einbettenden Matrix fixiert und temperaturunabhängig ist. Auch für $T=5$ K (Abbildung 5.15 b) liegt die Anisotropie der Emission über der Anisotropie der Anregung. Es findet daher auch bei tiefen Temperaturen ein Anregungstransfer entlang des Polymerrückgrats statt. Dennoch liegt die Anisotropie der Emission im Mittel bei $T=5$ K wesentlich niedriger als bei Raumtemperatur. Dies zeigt, dass meist mehrere Chromophore an der Emission beteiligt sind. Die Anregungen weisen also bei $T=5$ K im Vergleich zu Raumtemperatur eine niedrigere Beweglichkeit auf, und bleiben statistisch gesehen häufiger in Nebenmaxima gefangen. Beide Situationen sind schematisch in Abbildung 5.15 rechts dargestellt. Die Beobachtungen unterscheiden sich grundlegend von

^y Hierbei wird die Emission der Farbstoffakzeptoren ignoriert. Polymerketten mit einem außerordentlichen effizienten Energietransfer und folgendem Löschen der Donatorfluoreszenz werden bei dieser Analyse also nicht berücksichtigt. Diese haben aber nach Abbildung 5.13 nur einen kleinen Anteil am Ensemble.

den Untersuchungen am leiterartigen Poly(para-Phenyl) von Müller et al.¹⁶⁵ Hier wurde bei tiefen Temperaturen eine hohe Anisotropie der Emission und damit die Fluoreszenz von wenigen Chromophoren nachgewiesen¹⁶⁵. Bei hohen Temperaturen dagegen war eine isotrope Emission zu beobachten. Nun beträgt die spektrale Breite der inhomogenen Verteilung des Polyindenofluorens etwa das Doppelte im Vergleich zum leiterartigen Poly(para-Phenyl)¹⁶⁶, welches ein strukturell extrem rigides Modellpolymer darstellt. Somit ist für das Leiterpolymer der Energietransfer weniger limitiert und kann bei tiefen Temperaturen zu einem Sammeln der Anregungen im globalen energetischen Minimum führen¹⁶⁵. Bei Raumtemperatur stammt die Emission des Leiterpolymers aufgrund der thermischen Aktivierung statistisch gleichwertig von allen Chromophoren. Man erkennt also, dass die intramolekulare Mobilität einer Anregung entscheidend vom Verhältnis der individuellen Linienbreite eines einzelnen Chromophors zur inhomogenen Verbreiterung des Ensembles abhängt.

Modellierung des Energietransfers

Mittels einer Monte-Carlo-Simulation kann der Ursprung der thermischen Aktivierung des Energietransfers entlang des Polymerrückgrats analysiert werden. Zunächst werden hierfür anhand eines einfachen phänomenologischen Modells eine Vielzahl an Kettenkonformationen

berechnet, welche die Anisotropie der Anregung aus Abbildung 5.15 gut repräsentieren, siehe auch Abbildung 5.18^z. Beispiele solcher Kettenkonformationen sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Zur theoretischen Beschreibung der Migration

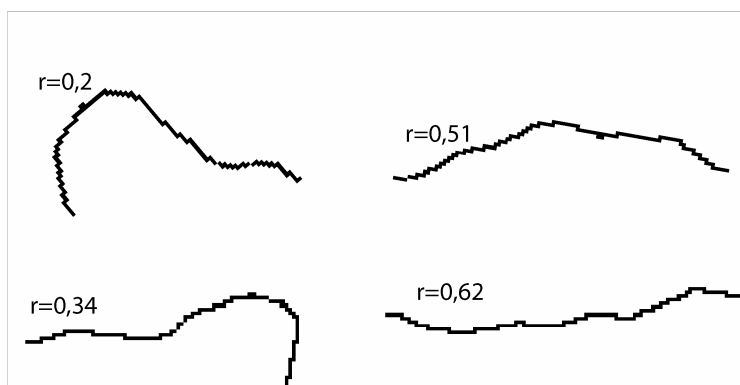


Abb. 5.16: Typische simulierte Kettenkonformation anhand eines phänomenologischen Modells. Die Polarisationsanisotropie der Anregung ist angegeben.

einer Anregung entlang des Polymerrückgrats wurden vier Modellketten ausgewählt, siehe Abbildung 5.17. Diese sind durch Diskretisierung von modellierten Kettenkonformationen wie sie in Abbildung 5.16 gezeigt sind, entstanden. Eine solche Diskretisierung ist notwendig,

^z Ausgangspunkt sind Ketten mit 30-60 Monomereinheiten (30, 40, 50 und 60 Einheiten, dabei sind die Ketten mit 40 bzw. 50 Monomereinheiten doppelt gewichtet), um die Polydispersität der Probe anzunähern. Für die Generierung der Kettenkonformation wird nach jedem Monomer ein Bindungswinkel angesetzt, der mit einer normal-verteilten Wahrscheinlichkeit von einer parallelen Ausrichtung abweicht. Die Breite dieser Gauß-Verteilung gibt die strukturelle Flexibilität an und ist der einzige variable Parameter. Damit lässt sich die Verteilung der Anisotropie der Anregung der Polyindenofluoren-Ketten sehr gut anpassen.

um den Anregungstransfer von Chromophor zu Chromophor zu beschreiben, welche als elongierte Kettensegmente angenommen werden, vergleiche Kapitel 2.3.2. Die statistische Gewichtung der Kettenkonformationen entspricht der in Abbildung 5.15 gezeigten Polarisationsanisotropie der Anregung. Die Längen der Chromophore belaufen sich auf einen Zufallswert zwischen 5 und 7 Monomereinheiten. Den Chromophoren wird für jeden Durchlauf der Simulation eine zufällige Übergangsenergie zugewiesen, welche statistisch der gemessenen Verteilung der Übergangsenergien in Abbildung 5.10 a) entsprechen. Daraufhin wird ein zufällig ausgewähltes Chromophor auf der Kette als angeregt markiert. Jetzt kann diese Anregung entweder strahlend zerfallen oder an ein benachbartes Chromophor transferiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die nichtstrahlende Rate von Chromophor zu Chromophor leicht unterschiedlich ausfällt. Dies beeinflusst letztlich auch die Energietransfereffizienz

zwischen den Chromophoren.

Im Mittel über viele Polymerketten bzw. Chromophore sollte sich dieser Effekt aber

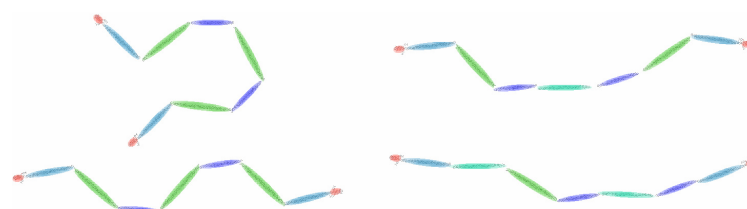


Abb. 5.17: Zur Monte-Carlo-Simulation des intramolekularen Energietransfers berücksichtigte Modellstrukturen.

ausgleichen. Daher wird eine nichtstrahlende Rekombination vernachlässigt, da sie auch im Experiment zu Bestimmung der Polarisationsanisotropie keine Rolle spielt. Die strahlende Rate wurde als $k_{rad} = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ angenommen, einem typischen Wert für konjugierte Polymere^{68,191}. Die Energietransferrate zu benachbarten Chromophoren ergibt sich näherungsweise aus deren Mittelpunktsabstand^{aa}, relativer Ausrichtung und ihrem spektralen Überlapp^{bb}. Die Energietransferrate kann bei hohem individuellem spektralen Überlapp zwischen der Emission eines Chromophors und der Absorption eines benachbarten Chromophors mehr als zwei Größenordnungen über der Rate der strahlenden Rekombination liegen¹⁸⁷. Demnach ist es also möglich, dass eine Anregung in einer Vielzahl von Hüpfprozessen über die Polymerkette transportiert wird, ehe sie strahlend zerfällt. Abbildung 5.18 fasst die Ergebnisse der Simulationen zusammen. In der Emission erkennt man analog zu

^{aa} Nach Beljonne et al. wird die Energietransferrate zwischen zwei Chromophoren des Polyindenofluorens bei der Beschreibung einer Wechselwirkung zwischen zwei Punktdipolen aufgrund der Ausdehnung der Anregung (des Exzitons) um etwa einen Faktor 10 unterschätzt¹⁸⁷. Daher wurde der tatsächliche Mittelpunktsabstand zweier benachbarter Chromophore für die Berechnung der Energietransferrate um den Faktor $(0,1)^{1/6} = 0,68$ reduziert. Dies führt aufgrund der Abstandsabhängigkeit des Förster-Energietransfers zu der beschriebenen Erhöhung der Transferrate um einen Faktor 10. Die Simulation ergibt, dass die experimentellen Daten auch *ohne* diese geometrische Modifikation qualitativ reproduziert werden können.

^{bb} Hierfür wurde eine Stokes-Verschiebung zwischen der Absorption und Emission eines Chromophors von 4 nm angenommen. Diese entspricht aufgrund der weniger rigiden Struktur etwa dem Doppelten der Stokes-Verschiebung des leiterartigen Poly(para-phenylen)¹⁷³. Die individuellen Linienbreiten der Polymerrückgratmission betragen $\Gamma = 1 \text{ nm}$ (T=5 K) bzw. $\Gamma = 16 \text{ nm}$ (T=300 K).

den experimentellen Daten aus Abbildung 5.15, dass die Anisotropie der Emission höher als die der Anregung ist. Dies unterstreicht den Effekt des Energietransfers entlang des Polymerrückgrats. Analog zu den gemessenen Daten ist die simulierte Anisotropie der Emission bei Raumtemperatur höher als bei $T=5$ K. Dies bestätigt die höhere Mobilität der Exzitonen bei Raumtemperatur, wodurch eine Anregung lokale oder sogar globale Minima erreichen kann. Bei tiefen Temperaturen ist der

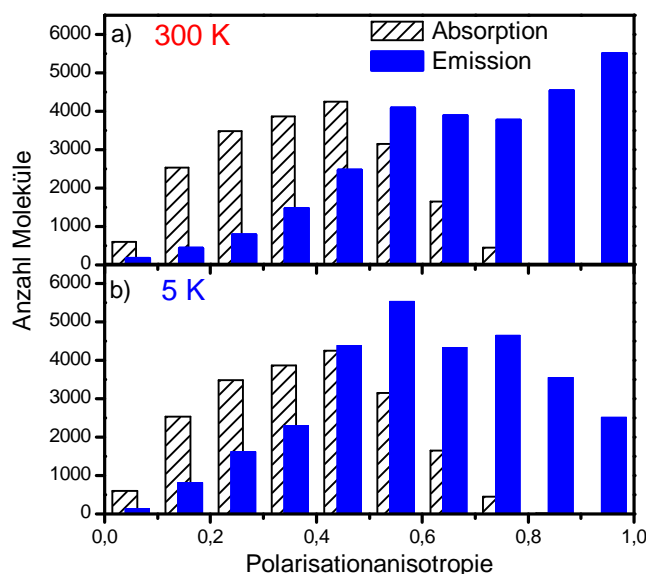


Abb. 5.18: Modellierung der Polarisationsanisotropie der Emission in Abhängigkeit der Temperatur. Ausgehend von einer Monte-Carlo-Simulation des Energietransfers ergeben sich die Polarisationsverteilung der Emission für 300 K (a) und 5 K (b).

Energietransfer durch die Linienbreite der individuellen Übergänge limitiert, und die Anisotropie der Emission begrenzt. Damit lässt sich das experimentell gefundene Verhalten der thermischen Aktivierung der Migration einer Anregung über das Polymerrückgrat mittels der Monte-Carlo-Simulation qualitativ gut nachvollziehen. Die Konformation der Polymerketten und der Chromophore als Ursache für die energetische Unordnung konjugierter Polymere, die die Effizienz des Anregungstransports limitiert, wird in Kapitel 5.4 diskutiert. Die Simulation lässt zudem nachempfinden, dass ein effizienter Anregungstransport zum Kettenende (Farbstoffakzeptor) nur bei einer energetisch günstigen (monoton abfallenden) Lage der Übergangsenergien benachbarter Chromophore möglich ist.

Bei der Simulation stellt das Verhältnis der individuellen Linienbreite $\Gamma_{\text{individuell}}$ zur Breite des Ensembles Γ_{Inho} den Hauptparameter dar. Zusätzlich spielt die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission eines Chromophors eine Rolle. Diese entspricht der strukturellen Relaxation des Chromophors bei einer Selbstlokalisierung der Anregung¹³⁰ und ist bei flexiblen, ungeordneten Polymeren wesentlich stärker ausgeprägt¹²⁹. Eine starke Relaxation und damit eine große Stokes-Verschiebung können der Migration einer Anregung entgegenwirken, da Anregungen in diesem Fall leicht in lokalen energetischen Minima gefangen werden können.

5.3.3.2 Relaxation der Anregung zu den Farbstoffakzeptoren

Im vorigen Abschnitt wurde der Transferschritt zu den Farbstoffakzeptoren ausgeklammert. Dieser kann nach Kapitel 5.3.2 auch bei einem sehr geringen spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption äußerst effizient sein. Im Folgenden wird eine Abschätzung der erwarteten Energietransfereffizienz im Rahmen des Förster-Formalismus¹⁹³ dargelegt. Der spektrale Überlapp der Emission des Polymerrückgrats und der Absorption eines Farbstoffakzeptors wird für $T=5\text{ K}$ und $T=300\text{ K}$ aus Abbildung 5.19 abgeleitet. Für die Berechnung wurden die Spektren mittels Gaußkurven angepasst. Dies erlaubt auch im Bereich sehr schwacher Emissionsintensität, also bei vibronischen Übergängen hoher Ordnung, eine hohe Präzision bei der Berechnung des spektralen Überlapps. Die Intensität der vibronischen Übergänge wurde aus dem Ensemble übernommen, um statistische Fluktuationen des Huang-Rhys-Parameters der einzelnen Ketten¹⁵² zu eliminieren. Für $T=5\text{ K}$ sind zusätzlich gepunktet ein Einzelmolekülemissionsspektrum des Rückgrats bzw. ein aus der Spiegelrelation gewonnenes Absorptionsspektrum des Farbstoffakzeptors als Referenz eingezeichnet. Diese rechtfertigen die Anpassung. Aufgrund der energetischen Unordnung, welche zu der inhomogenen Verbreiterung der Emissions- bzw. Absorptionsspektren führt, muss für die Berechnung des mittleren spektralen Überlapps über die inhomogene Verbreiterung des Donator- und Akzeptorensembles summiert werden^{cc}. So berechnet sich der spektrale Überlapp analog zu Kapitel 4.4 zu:

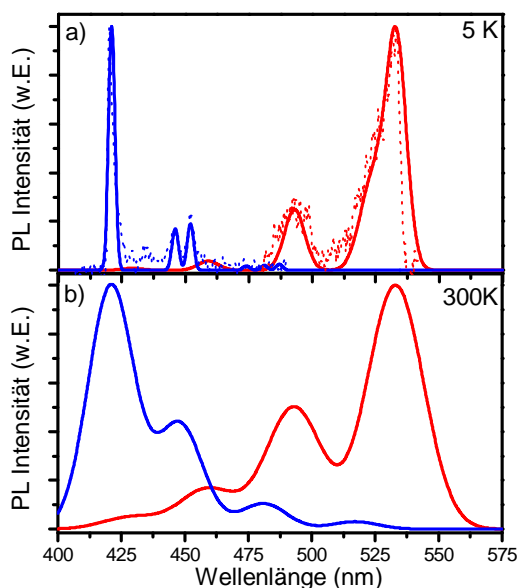


Abb. 5.19: Die durchgezogenen Linien zeigen die zur Berechnung des spektralen Überlapps von Polymerrückgratmission (blau) und Farbstoffakzeptorabsorption (rot) herangezogene, mit mehreren Gaußkurven angenäherte Einzelmolekülspektren für $T=5\text{ K}$ (a) und $T=300\text{ K}$ (b). In (a) zeigen ein Einzelmolekülemissionsspektrum des Polymerrückgrats und ein aus der Spiegelrelation von Emission und Absorption gewonnenes Absorptionsspektrum des Farbstoffakzeptors (gepunktete Kurven) die Korrespondenz zu den geglätteten Spektren.

^{cc} Für das Ensemble der Akzeptorabsorption wurde die im Ensemble gemessene Absorption bei $T=5\text{ K}$ bzw. $T=300\text{ K}$ herangezogen. Das Absorptionsspektrum für $T=5\text{ K}$ wurde aus der spektralen Transmission des Lichts einer Kalibrierungslampe durch einen Film des farbstoffmarkierten Polyindenofluorens extrahiert. Die Breiten der inhomogenen Verteilung betragen demnach $\Gamma_{Inho, Em.}^{Polymer} = 58\text{ meV}$ und $\Gamma_{Inho, Abs.}^{Farbstoffakzeptor} = 160\text{ meV}$

$$\langle J \rangle_{\infty} = \sum_{\lambda_D} \sum_{\lambda_A} F_D^{Inho}(\lambda_D) F_A^{Inho}(\lambda_A) \int_0^{\infty} F_D^{individuell}(\lambda) * \varepsilon_A^{individuell}(\lambda) * \lambda^4 d\lambda.$$

Hierbei geben F_D^{Inho} und F_A^{Inho} die inhomogenen Verteilungen der Donatoremission bzw. Akzeptorabsorption an. $F_D^{individuell}$ und $\varepsilon_A^{individuell}$ entsprechen der spektralen Linienform der Emission eines Chromophors bzw. der Absorption eines Farbstoffakzeptormoleküls. Dies ergibt nach Gleichung 2.16 einen mittleren spektralen Überlapp von $J_{T=5\text{ K}} = 1,51 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$ und $J_{T=300\text{ K}} = 5,89 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$. Damit ist $J_{T=300\text{ K}}$ etwa viermal größer als $J_{T=5\text{ K}}$, was eine etwa viermal höhere Rate des Anregungstransfers vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffendgruppen erwarten lässt. Für $T=5\text{ K}$ ergibt sich nach Gleichung 2.15 der Försterradius zu $R_0 = 2,2 \text{ nm}^{\text{dd}}$. Legt man die chemische Struktur zugrunde, beträgt der Mittelpunkt Abstand eines Polyindenofluoren-Chromophors mit 6 Wiederholeinheiten und dem Perylenfarbstoff $R = 4,24 \text{ nm}^{67,187}$. Daraus ergibt sich nach Gleichung 2.14 eine Transfereffizienz zum Farbstoffakzeptor von knapp 2 %, wobei die Migration der Anregung auf dem Polymerrückgrat noch vernachlässigt ist. Für den Fall eines optimalen spektralen Überlapps der Donatoremission mit der Absorption des Farbstoffakzeptors im Rahmen der inhomogenen Verteilungen der individuellen Übergänge^{ee} ergibt sich eine Obergrenze des Försterradius von $R_0 = 2,9 \text{ nm}$. Aufgrund der inhomogenen Verteilung von Donator und Akzeptor ist dieser Fall aber statistisch selten. Damit liegt die erwartete Obergrenze der Energietransfereffizienz des finalen Transferschrittes zum Farbstoffakzeptor bei 9 %. Es soll bemerkt werden, dass die Chromophore des rigiden Polyindenofluorens durchaus länger als 6 Wiederholeinheiten sein können, was in einem größeren Mittelpunkt Abstand des Donatorchromophors und des Farbstoffakzeptors resultiert. So stellt die vorhergehende Abschätzung eine absolute Obergrenze der im Rahmen des Förster-Formalismus erwarteten Energietransfereffizienz dar. Es gibt keine Hinweise darauf, dass die äußeren Chromophore, an denen die Farbstoffe gebunden sind, eine reduzierte Konjugationslänge und damit einen reduzierten Abstand zum Farbstoffakzeptor aufweisen. Diese könnten nach Ausbleichen des Farbstoffakzeptors emittieren und könnten somit spektroskopisch identifiziert werden. Zudem würde die größere Quantenbeschränkung solch kurzer Chromophore zu einer Blauverschiebung der Chromophoremission führen¹²⁹, welche wiederum den spektralen Überlapp mit der Farbstoffakzeptorabsorption weiter reduziert. So wird im Vergleich zu der in Abbildung 5.12 nachgewiesenen hohen Transfereffizienz zum

^{dd} Dabei wurde die vibronische Progression der Absorption und Emission bis zur vierten Ordnung fortgesetzt. Weitere Parameter: Brechungsindex $n=1,6$. Quanteneffizienz des Polymerrückgrats als Donator $Q_D=0,4$. $\kappa^2=3,5$ für annähernd lineare Ausrichtung von Polymer und Farbstoffakzeptor.

^{ee} Hier überlappen die vibronischen Maxima der Polymerrückgratsemission exakt mit denen der Farbstoffakzeptorabsorption.

Farbstoffakzeptor deutlich, dass der letzte Energietransferschritt von Polymerrückgrat zum Farbstoffakzeptor nicht im Rahmen des Förster-Modells beschrieben werden kann.

Die beobachtete thermische Aktivierung des gesamten Energietransfers entlang des Polymerrückgrats zu den Farbstoffakzeptoren von $T=5\text{ K}$ zu $T=300\text{ K}$ beläuft sich auf etwa 70 % (von 15 % auf 26 %), siehe Abbildung 5.14. Diese Zunahme lässt sich qualitativ gut mit einem linienbreitenbegrenzten Energietransfer entlang des Polymerrückgrats erklären. Der spektrale Überlapp der Polymerrückgratmission mit der Farbstoffakzeptorabsorption hingegen nimmt um den Faktor vier zu. Der Transferschritt zum Farbstoffakzeptor erscheint daher nicht limitierend, da ein effizienter Energietransfer sowohl bei Raumtemperatur (Abbildung 5.5) als auch bei $T=5\text{ K}$ (Abbildung 5.12) auftreten kann.

Aufgrund der Ausdehnung des Donator-Chromophors ist die Punktdipolnäherung des Förster-Formalismus nicht korrekt. So ist es notwendig, Momente höherer Ordnung zu berücksichtigen oder über die Verteilung der atomaren Übergangsdipolmomente zu summieren^{187,193,195,196}, siehe auch Kapitel 2.4.2. Eine Grundvoraussetzung des Förster-Formalismus und seiner geometrischen Erweiterungen ist aber der *spektrale Überlapp* zwischen der Donatoremission und der Akzeptorabsorption, welcher wie gezeigt stark von der Temperatur abhängt. In kovalent gebundenen konjugierten Systemen kann im Gegensatz zur Förstertheorie ein minimaler spektraler Überlapp ausreichend für einen hocheffizienten Energietransfer sein. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch der Vergleich der Energietransfereffizienz in Systemen mit gebunden Farbstoffen und Mischsystemen mit freien Farbstoffen auf⁶³. Hierbei ist die Transfereffizienz im gebundenen Fall bei ansonsten gleich bleibender Geometrie wesentlich höher⁶³. Parallel zu dieser Arbeit^{64,68} wurde eine hohe Energietransfereffizienz bei vernachlässigbarem spektralen Überlapp auch für bichromophore Moleküle nachgewiesen¹⁹⁸. Hierbei wurden direkt das Emissionsspektrum des Donators und das Anregungsspektrum des Akzeptors vermessen und die Diskrepanz zur Förster-Theorie aufgezeigt¹⁹⁸. Die Limitierungen einer Punktdipol-Beschreibung wurden in der Literatur schon ausführlich diskutiert^{10,67,187,193,199}. Aber auch geometrische Erweiterungen des Förster-Formalismus erlauben nicht immer eine korrekte Vorhersage der Energietransferrate. Im Folgenden sollen mögliche Erklärungsansätze für die beobachtete, unerwartet hohe Energietransfereffizienz beim sehr geringen spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption dargelegt werden.

Kohärente Delokalisierung der Anregungen im Donator-Akzeptor-Komplex

In konjugierten Systemen wie Dendrimeren²⁷⁵⁻²⁷⁷ wurden extrem schnelle Relaxationsprozesse (unter 200 fs) einer optischen Anregung nachgewiesen²⁷⁸. Auch in konjugierten Polymeren wurden Relaxationsprozesse auf der Zeitskala von 30 fs demonstriert¹⁸⁵. Letztlich wurden in molekularen Aggregaten Anregungstransferprozesse nachgewiesen, die nicht mit dem Förster-Energietransfer vereinbar sind^{197,198}. Analog ist es in dem hier betrachteten System möglich, dass das gebundene Chromophor-Farbstoffakzeptor-System im angeregten Zustand eine Kopplung aufweist, die zu einer schnellen *Relaxation* einer Anregung des *gesamten* Komplexes zum energetisch niedrigsten Punkt, dem Farbstoffakzeptor, führt. Im Grundzustand muss diese Kopplung schwächer ausgeprägt sein, da beide Einheiten getrennt angeregt werden können. Hinweise für eine solche starke Kopplung liefert die rotverschobene, spektral breite Emission des Farbstoffakzeptors im Vergleich zum freien, ungebundenen Farbstoff. Die große Linienbreite der Farbstoffemission ist ein Hinweis auf eine starke Exziton-Phonon-Kopplung, welche eine schnelle Dissipation der überschüssigen Energie bei einer solchen Relaxation ermöglichen kann. Der spektrale Überlapp der Emission eines Chromophors des Polymerrückgrats und der Absorption des Farbstoffakzeptors wäre in diesem Falle nicht entscheidend.

Vermittelter Energietransfer

Wie in Kapitel 2.4.3 erläutert wird, kann die Effizienz des Energietransfers zwischen einem Donator und einem Akzeptor durch virtuelle Brückenzustände vermittelt werden (*engl. through-bond*)^{192,197,198,200,201}. Im betrachteten Polymersystem könnte als Brücke ein Teil des Chromophors in Frage kommen, an dem die Farbstoffendgruppe gebunden ist. Damit wäre der effektive Abstand zwischen dem Chromophor des Polymerrückgrats und dem Farbstoff reduziert, was die hohe Effizienz des Anregungstransfers erklären könnte.

Dexter-Energietransfer

Im Rahmen der Beschreibung des Energietransfers nach Dexter¹⁸¹ kann zwischen dem Donator und dem Akzeptor ein Elektronenaustausch stattfinden^{181,199}, siehe auch Kapitel 2.4.3. Dieser ist nur möglich, wenn sich die Wellenfunktion der Ladungen der beteiligten Chromophore überlappen, und ist damit durch eine sehr kurze Reichweite gekennzeichnet^{181,199}. Das rotverschobene Emissions- und Absorptionsspektrum des gebundenen Farbstoffakzeptors gibt einen Hinweis auf die Ausdehnung seines π -Systems in das angebundene Chromophor des Polymerrückgrats. Auch wenn das Exziton im

Chromophor des Polymerrückgrats aufgrund seiner Selbsteinschnürung¹³⁰ (*engl. self-trapping*) in der Mitte des Donator-Chromophors lokalisiert ist¹⁸⁷, kann ein Anregungstransfer im Rahmen eines Dexter-Prozesses nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist auch der Dextertransfer abhängig vom spektralen Überlapp der beteiligten Übergänge. Dies könnte die stark schwankende Energietransfereffizienz (siehe Abbildung 5.13) aufgrund unterschiedlicher spektraler Überlappintegrale von Molekül zu Molekül, resultierend aus der inhomogenen Verteilung der Donatoremission bzw. Akzeptorabsorption, erklären.

Polaronischer Energietransfer

Das Konzept des Förster-Energietransfers ist identisch zu einer Beschreibung eines phononen-assistierten Transports eines selbstlokalisierten exzitonischen Polarons²⁷⁹. Ein Polaron ist ein Quasiteilchen, das die Wechselwirkung des Exzitons mit den Molekülschwingungen beschreibt. Die verbreiterte Emissionslinie des gebundenen Farbstoffakzeptors im Vergleich zum freien Perylenfarbstoff gibt einen Hinweis auf eine starke Kopplung an niederenergetische Phononen, und damit auf einen polaronischen Charakter des Exzitons. Polaronen können eine große Delokalisation besitzen, wie es zum Beispiel für das leiterartige Poly(para-Phenyl) gezeigt wurde²⁸⁰. Dies würde zu einem kürzeren effektiven Abstand des Exzitons vom π -System des Farbstoffakzeptors führen, und könnte die unerwartet hohe Effizienz des Energietransfers zur Farbstoffendgruppe erklären. Die Elektron-Phonon-Kopplung variiert aufgrund lokaler Spannungen von Molekül zu Molekül¹⁵². Neben den individuellen spektralen Überlappintegralen der einzelnen Donator-Akzeptor-Paare könnte auch dies die großen Schwankungen der Energietransfereffizienz vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren erklären. Aufgrund der Notwendigkeit einer schnellen Dissipation von über 700 meV (Unterschied der optischen Übergänge des Polymerrückgrats bzw. der Farbstoffakzeptoren) für den Transfer einer Anregung erscheint eine starke Kopplung an Molekülschwingungen (Phononen) wichtig für einen effizienten Energietransfer.

Einfluss statischer und dynamischer Dipolmomente auf den Energietransfer

Es wurde gezeigt, dass ein Dipolmoment eines dritten Körpers in der Nähe eines Donator-Akzeptor-Paares die Effizienz des Energietransfers beeinflussen kann²⁰³. Die Anwesenheit des Dipolmoment führt über die Bereitstellung virtueller Zustände zu einer erhöhten Energietransfereffizienz²⁰³. Polymerketten weisen häufig Dipolmomente auf, welche von Kette zu Kette in ihrer Ausrichtung und Stärke schwanken und zudem zeitlich fluktuieren¹⁷¹.

Damit kann auch ein Einfluss dieser Dipolmomente auf den beobachteten effizienten Energietransfer vom Polymerrückgrat zu den Farbstoffakzeptoren nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend wurde die thermische Aktivierung des Energietransfers entlang des Polymerrückgrats zu den Farbstoffakzeptoren auf den temperaturabhängigen spektralen Überlapp benachbarter Chromophore des Polymerrückgrats zurückgeführt. Dies wurde mittels einer Monte-Carlo-Methode untermauert. Somit behindert energetische Unordnung (inhomogene Verbreiterung des Ensembles) den Energietransfer. Der letzte Energietransferschritt zu den Farbstoffakzeptoren kann auch bei einem extrem geringen spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption auftreten, was im Widerspruch zur Förster-Theorie steht. Damit beschränkt dieser letzte Schritt des Anregungstransports zum Farbstoffakzeptor die gesamte Energietransfereffizienz im Copolymer nicht.

5.4 Einfluss der Polymerkonformation auf den Energietransfer

Die Konformation konjugierter Polymere hat einen großen Einfluss auf deren photophysikalischen Eigenschaften^{97,99,151,281-283}. So ist die räumliche Struktur neben den variierenden nanoskaligen Umgebungen der Chromophore^{11,110} Hauptursache für die energetische Unordnung der Übergangsenergien der Chromophore^{129,158,170}. Der Einfluss der Länge eines Chromophors auf seine Übergangsenergie ist gut beschrieben^{129,159}. Die Rolle der Konformation wie Biegungen und Torsionen auf der Ebene der Chromophore wird hier zum ersten Male dargestellt. Da die energetische Unordnung nach Kapitel 5.3.3 die Effizienz des Energietransfers limitiert, sollen der Einfluss der Konformation einzelner Polymerketten und isolierter Chromophore auf ihre Emissionseigenschaften hin untersucht werden. Zudem wird deutlich, dass die Konformation die Photostabilität konjugierter Polymere stark beeinflusst.

5.4.1 Einfluss der Konformation einzelner Polymerketten auf den Energietransfer

Die in Kapitel 3.4.3 beschriebene Methode der polarisationsaufgelösten Einzelmolekül-fluoreszenzspektroskopie erlaubt die Bestimmung der Orientierung der Übergangsdipolmomente des Polymerrückgrats^{64,68,69,150,153,267,283} und der Farbstoffakzeptoren^{64,68,91}.

Damit lassen sich wertvolle Informationen über die Konformation einzelner Polymerketten gewinnen¹⁵³.

Knicke und Torsionen des Polymerrückgrats können die π -Konjugation beeinträchtigen oder gar unterbrechen¹⁵⁸. Dies bestimmt unter anderem die Ausdehnung der Chromophore. Die optische Übergangsenergie ist abhängig von der Länge der Chromophore. Je kleiner das Chromophor ist, desto größer ist die Einschränkung des Exzitons, was letztlich zu einer höheren Übergangsenergie führt (siehe Kapitel 2.3.2). Somit haben strukturellen Defekte einen großen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere^{99,129,284-287}. Sie führen zu einer Streuung der Übergangsenergien individueller Chromophore, was die Effizienz des intramolekularen Energietransfers limitiert.

Abbildung 5.20 stellt drei beispielhafte Verläufe der Emissionsintensität der Farbstoffendgruppen als Funktion des Winkels eines Analysators dar. In allen drei Fällen zeigt die stark modulierte polarisationswinkelabhängige Emissionsintensität der Farbstoffakzeptoren eine lineare Polarisierung der Farbstoffemission an. Dies demonstriert die Emission eines *einzelnen* Farbstoffakzeptors, wie in den schematischen Darstellungen in Abbildung 5.20 illustriert ist. Weiterhin stellt Abbildung 5.20 drei typische Verläufe der Emissionsintensität der Farbstoffakzeptoren einzelner Polymerketten unter einer *polarisationswinkelabhängigen* Anregung des

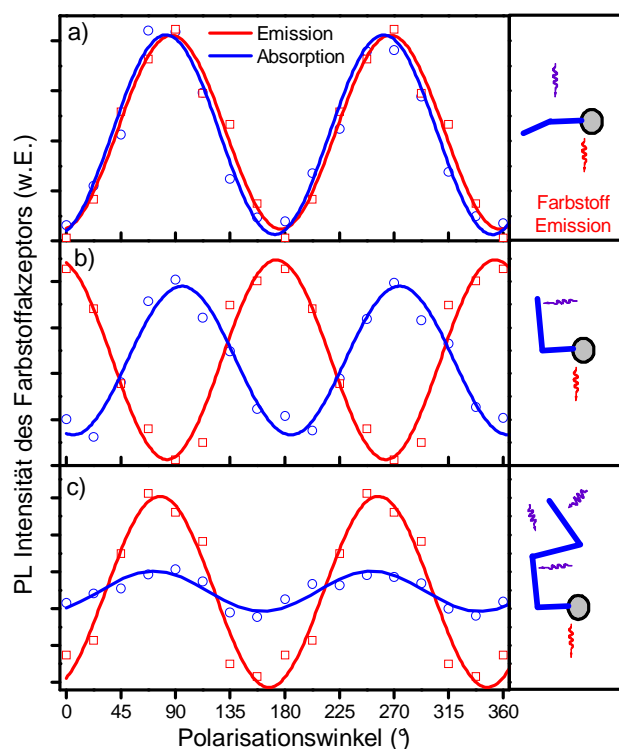


Abb. 5.20: Typische Polarisationsanisotropie der Anregung (blau) und der Emission (rot) einzelner farbstoffmarkierter Polyindenofluoren-Ketten bei Raumtemperatur unter Anregung bei $\lambda=395$ nm. Detektiert wurde jeweils die Emission der Farbstoffendgruppen. Mögliche Kettenkonformationen sind rechts schematisch gezeigt.

Polymerrückgrats bei $\lambda=395$ nm dar. In Abbildung 5.20 a) zeigt die vollständige Modulation der Emission unter Rotation der *Anregungspolarisation* in Phase mit der Polarisation der Emission, dass sich alle Übergangsdipolmomente des Polymerrückgrats mit denen der Farbstoffakzeptoren auf einer Geraden befinden. Die Polymerkette ist also vollständig

gestreckt. Die Phasenverschiebung der Anregungs- und Emissionspolarisation von fast 90° in Abbildung 5.20 b) zeigt, dass diese Polymerkette mindestens einen Knick aufweisen muss, da eine so große Drehung zwischen Polymerkette und Farbstoffakzeptormolekül strukturell nicht möglich ist. Dies geht mit einer reduzierten Modulationstiefe der Anregungspolarisation einher. Damit sind nicht alle Übergangsdipolmomente linear angeordnet. In Abbildung 5.20 c) weist die Emissionsintensität unter Rotation der Anregungspolarisation kaum eine Modulation auf. Daraus kann man schließen, dass die Übergangsdipolmomente weitgehend isotrop verteilt sind und die Anregungspolarisation daher keinen Einfluss auf die Anregungseffizienz hat. Torsionen zwischen den Monomeren induzieren zwar eine leichte Biegung der globalen Struktur von rigiden Polymeren¹⁹⁴, welche aber nicht ausreichend ist, um die beobachtete niedrige Anisotropie der Absorption in Abbildung 5.20 c) zu erklären. Diese erscheint nur im Rahmen von strukturellen Knicken des Polymerrückgrats möglich.

Mögliche Kettenkonformationen sind in Abbildung 5.20 schematisch dargestellt. Da ein Chromophor linear polarisiertes Licht in ein und der selbe Ebene absorbiert wie emittiert¹⁵³, können die Messungen den Energietransfer entlang der Polymerkette zu den Farbstoffakzeptoren eindeutig belegen: So müssen in Abbildung 5.20 b) und c) verschiedene Chromophore bei der Absorption und Emission beteiligt sein.

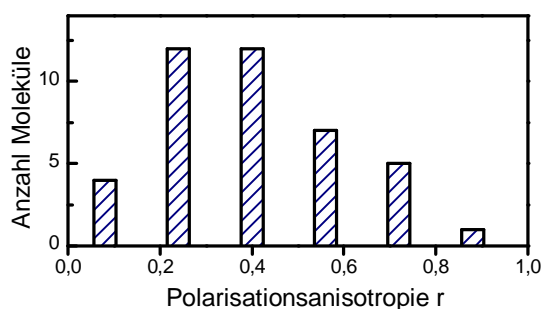


Abb. 5.21: Histogramm der Polarisationsanisotropie der Anregung isolierter farbstoffmarkierter Polyindenofluoren-Ketten. Detektiert wurde die Emission der Farbstoffendgruppen unter Anregung bei $\lambda=395$ nm.

Abbildung 5.21 zeigt eine Statistik der Anisotropie der Anregung einzelner Copolymerketten. Hierbei wurde unter Rotation der Anregungspolarisation die Emission der Farbstoffakzeptoren detektiert. Die Polarisationsanisotropie $r=(I_{\max}-I_{\min})/(I_{\max}+I_{\min})$ kann Werte zwischen null und eins annehmen, was für eine mehrfach geknickte Kette bzw. eine vollständig gestreckte Kette steht. Die Breite der Verteilung der Anisotropie im Histogramm weist auf eine große strukturelle Unordnung der Polymerketten hin. Die überwiegende Anzahl der Polymerketten liegen zumindest leicht gewinkelt vor. Die Konformationen der einzelnen Ketten fallen aber sehr unterschiedlich aus. Dies legt nahe, dass auch die energetische Unordnung der Übergangsenergien $\Gamma_{Inho}^{Polymer}$ der einzelnen Chromophore deutlich von Kette zu Kette variiert. Dies stellt einen Erklärungsansatz dar, warum die Energietransfereffizienz von Kette zu Kette sehr unterschiedlich ausfällt (vergleiche Kapitel 5.2.1).

5.4.2 Einfluss der Chromophorkonformation auf den Energietransfer

In diesem Kapitel soll erstmalig der Einfluss der *Konformation einzelner Chromophore* auf ihre elektronischen und optischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei wird deutlich, dass neben der Länge der Chromophore auch ihre Konformation einen Einfluss auf ihre Übergangsenergie und damit die energetische Unordnung des Polymers hat. Diese Unordnung wiederum limitiert nach Kapitel 5.3.3 die Effizienz des Energietransfers. Gleichzeitig hängt auch die Photostabilität konjugierter Polymere von der Chromophorkonformation ab.

Dabei wird zunächst das strukturell *rigide* Polyfluoren präsentiert. Polyfluoren ist ein tiefblauer Emittor mit ausgezeichneten Eigenschaften, wie hoher Quanteneffizienz, hoher Photostabilität und guter Ladungsträgermobilität^{21-23,169}. Polyfluoren kann in zwei unterschiedlichen Konformation vorliegen: Zum einen können die Monomereinheiten gegeneinander verdreht sein. Diese so genannte glasigartige Phase ist durch eine recht hohe Unordnung gekennzeichnet¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Unter Einwirkung äußerer Kräfte kann die Polymerkette planarisieren und die so genannte β -Phase ausbilden¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Beide Phasen wurden von Grell et al. in Polyfluorenenfilmen mit Röntgenbeugung bestätigt und charakterisiert¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. In diesem Kapitel werden die dieser Planarisierung folgenden Änderungen der Emissionseigenschaften *einzelner* Polyfluorenketten wie Rotverschiebung der Emissionswellenlänge, Verschmälerung der Linienbreite und erhöhte Photostabilität aufgezeigt¹⁶³.

Im zweiten Teil wird demonstriert, wie eine Verbiegung eines Phenyl-Vinyl-Oligomers, einem Modellsystem für *flexible* Polymere, die optischen Eigenschaften dieser Chromophore wie Linienbreite der Emission, Emissionswellenlänge und Photostabilität beeinflusst¹⁷⁰. Die Oligomere sind strukturell mit dem methyl-substituierten poly(Phenyl-Vinyl) (MeH-PPV) verwandt. Der Einfluss der Chromophorgeometrie auf die Emissionseigenschaften wird mit quantenchemischen Modellrechnungen untermauert.

5.4.2.1 Einfluss der Kettenplanarisierung auf die Emissionseigenschaften von Polyfluoren

Abbildung 5.22 zeigt die chemische Struktur von Polyfluoren^{ff}. Sie ähnelt stark der des Polyindenofluorens, welches in Kapitel 5.1 bis 5.4.1 beschrieben ist. Anhand der Emission von Polyfluorenenfilmen konnte identifiziert werden, dass Polyfluoren in zwei

^{ff} poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)

Konformationsphasen vorliegen kann, die sich in ihrer Emissionswellenlänge unterscheiden^{23,93,95,167-169,288}. Mittels einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Planarität einer dieser Konformationen, der β -Phase, gezeigt werden¹⁶⁹. Die relativen Anteile der Emissionsintensitäten hängen erheblich von der chemischen und mechanischen Behandlung eines Polyfluorenfilms ab^{93,168}, in dem beide Konformationen typischerweise gemischt vorliegen. Damit ist es schwierig, im Rahmen einer Ensemblespektroskopie detaillierte Informationen über die photophysikalischen Eigenschaften beider Konformationen zu erhalten. Die Spektroskopie einzelner, isolierter Polyfluorenketten kann nun helfen, die inhomogene Verbreiterung des Ensembles zu überwinden, und damit tiefe Einblicke in die intrinsischen photophysikalischen Eigenschaften beider Konformationen zu liefern.

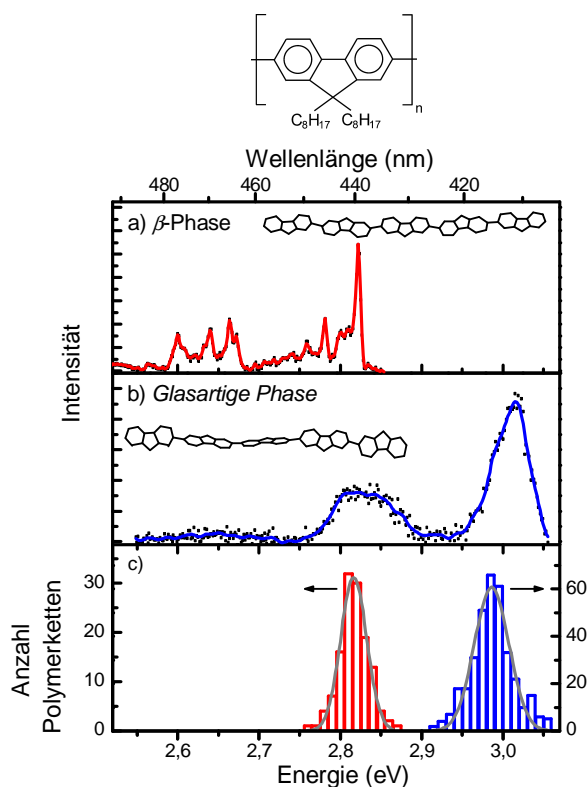


Abb. 5.22: Einzelmolekülemissionsspektren von Polyfluoren (chemische Struktur siehe oben) in der β -Phase (a) und in der glasartigen Phase (b) bei $T=5$ K und Anregung bei $\lambda=393$ nm. In c) sind Histogramme der Emissionsmaxima beider Konformationen gezeigt. Die darüber gelegten Gaußkurven verdeutlichen den Zusammenhang mit der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles.

Hierfür werden einzelne Polyfluorenketten ($M_w=220\,000$ g/mol) in einer Zeonex-Matrix dispergiert und bei $T=5$ K spektroskopiert. Die Anregungswellenlänge beträgt $\lambda=393$ nm. Es stellt sich heraus, dass beide Konformationen statistisch zufällig verteilt in der Probe vorliegen und damit getrennt voneinander charakterisiert werden können. Da aus Ensemblesmessungen bekannt ist, dass sich die Konformationen deutlich anhand ihrer Emissionswellenlänge unterscheiden, lassen sie sich leicht der glasigen- und der β -Phase zuordnen¹⁶⁹. Abbildung 5.22 zeigt typische Emissionsspektren der β -Konformation und der glasartigen Konformation einzelner Polyfluorenketten. Jeweils wird das Hauptintensitätsmaximum von einer Anzahl an mehr oder weniger aufgelösten vibronischen Signaturen gefolgt. Man erkennt, dass die Emission der planaren β -Phase im Vergleich zur glasartigen Phase deutlich rotverschoben ist. Dies lässt sich durch eine erhöhte Delokalisierung des π -Elektronensystems erklären, was aus der hochgradig geordneten, 1-d kristallinen Struktur

folgt^{93,146,160,169}. Zudem ist die Linienbreite der Emission der β -Phase wesentlich schmäler als die der glasartigen Phase und es erscheinen unterschiedliche vibronische Banden. Daraus erkennt man die für beide Konformationen unterschiedliche Kopplung an Gitterschwingungen. Die Histogramme der Verteilungen der Emissionsenergien der Hauptintensitätsmaxima (Abbildung 5.22 b)) zeigen die Rotverschiebung nochmals deutlich auf. Gleichzeitig erlauben sie einen Vergleich mit Ensembleemissionsspektren von Polyfluorenenfilmen^{93,168,169}, was die Zuordnung der spektroskopischen Signaturen aus Abbildung 5.22 zu der β -Phase bzw. der glasartigen Phase nochmals unterstreicht. Zudem erkennt man, dass die inhomogene Verbreiterung für die planare β -Phase geringer ist als für die ungeordnete glasartige Phase.

Die Tatsache, dass beide Phasen typischerweise in ihrem Emissionsspektrum nur ein Hauptmaximum aufweisen, legt nahe, dass die Emission von nur einem Chromophor beobachtet wird. Ein effizienter Energietransfer entlang der Kette macht dies möglich. Die energetische Unordnung hat einen großen Einfluss auf die Effizienz eines Anregungstransfers entlang der Polymerkette¹⁶⁵, wie in Kapitel 5.3.3 ausführlich belegt wurde. Damit ist also auch die *Konformation* der Chromophore für den Energietransfer entlang der Polymerkette relevant, welcher für die β -Konformation aufgrund geringerer Unordnung effizienter ist⁹⁵.

Abbildung 5.23 zeigt die zeitliche Entwicklung der spektral aufgelösten Emission isolierter Polyfluorenketten, welche der planaren β -Phase (a) bzw. der glasartigen Phase (b) zugeordnet werden können. Die Spektren wurden wiederum bei $T=5\text{ K}$ und einer Anregungswellenlänge von $\lambda=393\text{ nm}$ aufgenommen. Man erkennt für die planare Phase in Abbildung 5.23 a) eine spektral sehr stabile Emission, welche zudem kaum Intensitätsfluktuationen aufweist. Die glasartige Phase in Abbildung 5.23 b)

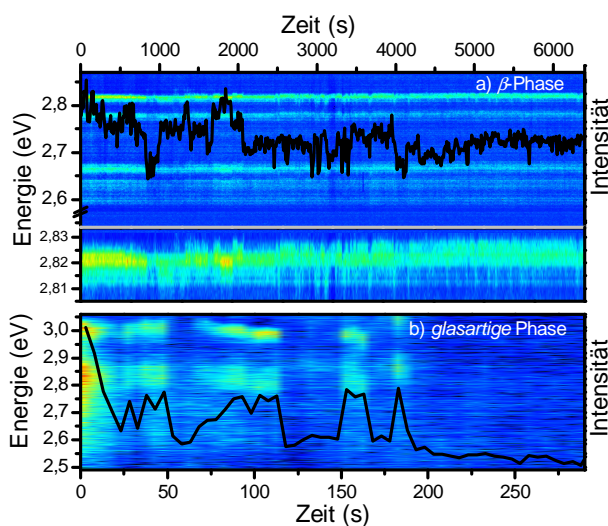


Abb. 5.23: Zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz zweier isolierter Polyfluoren-Ketten bei $T=5\text{ K}$ und Anregung bei $\lambda=393\text{ nm}$. Eine Vergrößerung der Energieachse in a) hilft, die äußerst schwache spektrale Diffusion der Emission der planaren β -Phasen-Kette zu verdeutlichen.

dagegen zeigt eine starke spektrale Diffusion und gleichzeitig ein starkes Blinken der Emissionsintensität. Auffällig ist, dass die glasartige Phase wesentlich schneller ausbleicht

(nach $t=180$ s) als die planare β -Phase, welche auch nach $t=6500$ s immer noch mit annähernd gleich bleibender Intensität emittiert. Ein Grund für die erhöhte Stabilität der Emission der β -Phase könnte in der größeren Delokalisierung der Anregung liegen. Damit ist ein Energietransfer auf ein Sauerstoffmolekül mit nachfolgender Radikalbildung und resultierender Photooxidation der Polymerkette unwahrscheinlicher.

Die Konformation der Polyfluorenketten beeinflusst damit neben ihrer energetischen Unordnung auch die Dynamik der Emission und letztlich ihre photochemischen Eigenschaften. Dies ist eine zentrale Erkenntnis für die Optimierung der nanoskaligen Struktur organischer Bauelemente, deren Hauptproblem immer noch die Photostabilität ist. In Kapitel 5.2.2 wurde gezeigt, dass die spektrale Diffusion einen deutlichen Einfluss auf die Dynamik des Energietransfers hat. Durch eine mechanische und chemische Behandlung der Probe wie das Aufquellen in einer gesättigten Toluolatmosphäre kann der Anteil der planaren Ketten wesentlich erhöht werden^{168,169}. Damit ist eine *Kontrolle der Konformation* und somit des Energietransfers möglich.

5.4.2.2 Einfluss der Biegung eines Phenyl-Vinyl-Chromophors auf seine Emissionseigenschaften

Generell wird die inhomogene Verbreiterung der Emission eines konjugierten Polymers auf unterschiedliche Nano-umgebungen und die Verteilung der Chromophor-längen zurückgeführt^{129,159}. Im Folgenden wird anhand von Oligomeren, welche dem weit verbreiteten Modellsystem des

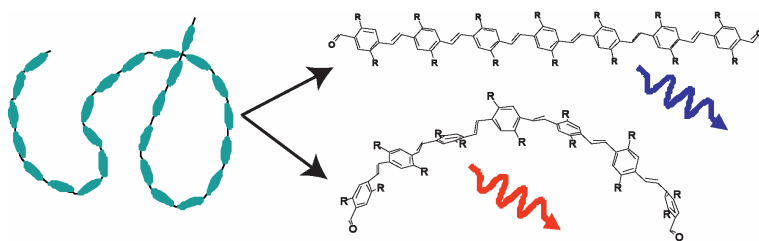


Abb. 5.24: Schematische Illustration zur konformationsabhängigen Emission eines einzelnen Phenyl-Vinyl-Chromophors. Die Oligomere wurden von Felix Scheliga synthetisiert.

konjugierten Polymers MeH-PPV (methylsubstituiertes poly(Phenyl-Vinyl)) mit seinem *flexiblen Rückgrat* entsprechen, gezeigt, dass auch die *Konformation* des Chromophors seine Übergangsenergie stark beeinflusst¹⁷⁰. Dies ist insofern von Relevanz, als dass im Rahmen des Chromophor-Modells die Chromophore generell als gestreckte Kettensegmente betrachtet werden und ihre Form vernachlässigt wird. Da der intramolekulare Energietransfer durch energetische Unordnung limitiert ist (siehe Kapitel 5.3.3), ist das Wissen um den Einfluss der Chromophorkonformation auf die Übergangsenergie von zentraler Bedeutung.

Es wird gezeigt, dass die flexiblen Oligomere strukturelle Biegungswinkel von bis zu 80° aufweisen können, ohne ihre Konjugation zu verlieren. Zudem hängen Emissionswellenlänge, -linienbreite und Photostabilität von der Verbiegung ab, siehe Abbildung 5.24. Die untersuchten Oligomere haben nur sieben Wiederholeinheiten und können daher im Rahmen des betrachteten Spektralbereichs nur ein einzelnes Chromophor beherbergen. Dies erlaubt eine Korrelation der Emissionseigenschaften mit der Konformation einzelner Chromophore.

Abbildung 5.25 zeigt je zwei charakteristische Emissionsspektren einzelner Poly(Phenyl-Vinyl)-Ketten (a) bzw. Phenyl-Vinyl-Oligomere (b) bei $T=5\text{ K}$ unter Anregung bei $\lambda=488\text{ nm}$. Die chemischen Strukturen sind ebenfalls dargestellt. Die Spektren weisen ein Hauptmaximum auf, welches dem elektronischen Übergang entspricht, gefolgt von vibronischen Moden. Die Intensität der Emission im Bereich der vibronischen Moden fällt beim Polymer schwächer als beim Oligomer aus. Dies ist typisch für den Übergang vom Oligomer zum Polymer, da die Anregungen beim Polymer stärker delokalisiert sind¹⁵⁷. Darüber hinaus ähneln sich die Spektren der Oligomere und der Polymerketten stark. Damit sind die Oligomere tatsächlich ein gutes Modellsystem für die isolierten Chromophore des Polymers MeH-PPV.

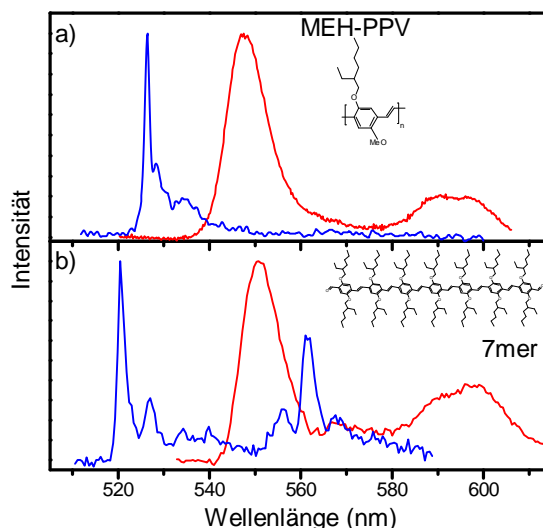


Abb. 5.25: Charakteristische Emissionsspektren (je zwei) einzelner Poly(Phenyl-Vinyl)-Ketten (a) und einzelner Phenyl-Vinyl-Oligomere (b) bei $T=5\text{ K}$ unter Anregung bei $\lambda=488\text{ nm}$. Die chemischen Strukturen sind ebenfalls gezeigt. Die Farbkodierung (rot, blau) dient einer Unterscheidung der Spektren.

Die Hauptbeobachtung ist, dass sowohl das Polymer als auch das Oligomer spektral schmale und breite Emissionslinien aufweisen, welche zudem in ihrer Emissionswellenlänge stark streuen. Die naheliegende Zuweisung der breiten Emissionslinien als Signatur eines Aggregates¹⁶⁶ kann hierbei ausgeschlossen werden: Zunächst lässt die sehr geringe Konzentration der Oligomere in den zur Probenherstellung verwendeten Lösungen von 10^{-11} M eine Aggregation sehr unwahrscheinlich erscheinen. Zudem wurden bei den untersuchten Oligomeren immer eine definierte, lineare Polarisierung der Emission und ein einstufiges Ausbleichen beobachtet. Dies sind charakteristische Signaturen einzelner Emittier^{64,68}. Eine theoretisch mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Selbstaggregation von

zwei Chromophoren auf einem Oligomer (zum Beispiel von zwei Trimeren auf dem Heptamer-Oligomer) kann auch ausgeschlossen werden, da solch kurze Chromophore des Oligomers MeH-PPV aufgrund der starken Quantenbeschränkung nicht bei $\lambda=488$ nm angeregt werden können^{130,289}. Damit sind die in Abbildung 5.25 gezeigten Variationen der Emissionswellenlängen und Linienbreiten intrinsisch.

Die Korrelation der Polarisationsanisotropie r der Anregung als Maß der Konformation einzelner Oligomere mit der Linienbreite ihrer Emission bei $T=5$ K ist in Abbildung 5.26 a) gezeigt. Hierfür wurde unter Rotation der Polarisations-ebene des anregenden Lasers die Emissionsintensität I einzelner Oligomere detektiert. Ist ein Oligomer gestreckt, so absorbiert es stark anisotrop nur Licht, dessen Polarisations-ebene parallel zu seiner Längsachse orientiert ist. Gebogene Oligomere dagegen weisen ein entlang ihrer Längsachse verteiltes Übergangsdipolmoment auf. Damit ist ihre Anregbarkeit deutlich weniger anisotrop als die gestreckter Oligomere. Die Polarisationsanisotropie $r=(I_{max}-I_{min})/(I_{max}+I_{min})$ kann Werte zwischen null und

eins annehmen, wobei $r = 1$ für ein gestrecktes Oligomer (anisotrope Absorption) und $r = 0$ für ein stark gebogenes Oligomer (isotrope Absorption) steht. Zunächst stellt man anhand der breiten Verteilung der Anisotropiewerte der Anregung fest, dass die einzelnen Oligomere überwiegend gebogen vorliegen und keine präferentielle Konformation aufweisen. Man erkennt in Abbildung 5.26 a), dass die breiten Emissionslinien, wie sie beispielhaft in Abbildung 5.25 b) in rot gezeichnet sind, von gebogenen Oligomeren stammen. Die spektral schmalen Signaturen dagegen stammen von der Emission gestreckter Chromophore. In der Tat ist eine Biegung von bis zu 80° ($r=0,1$) möglich, ohne die Konjugation des π -Systems zu zerstören. Dies würde eine Anregung bei $\lambda=488$ nm bzw. die Beobachtung der Fluoreszenz

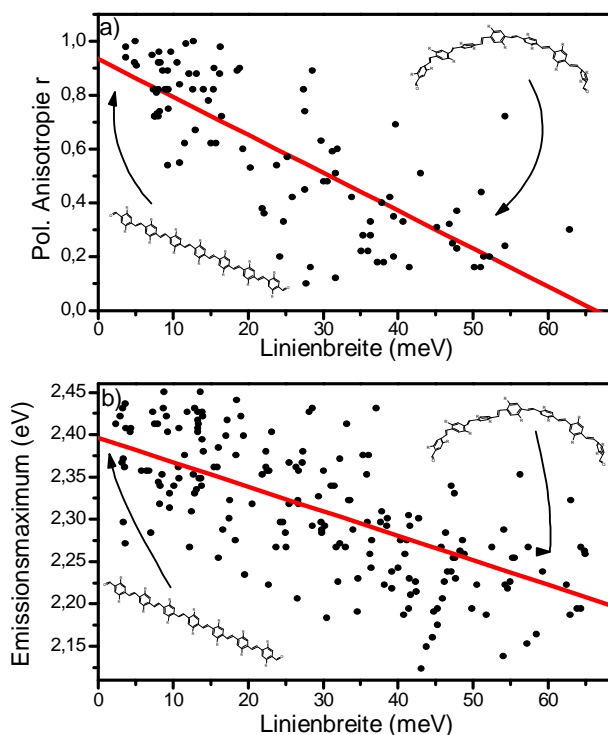


Abb. 5.26: Korrelation der Linienbreite der Emission einzelner Phenyl-Vinyl-Oligomere bei $T=5$ K mit der Polarisationsanisotropie der Anregung (a), welche ein Maß für die Form der Oligomere ist, und der Energie des Emissionsmaximums (b). Die roten Linien verdeutlichen die Korrelation. a) und b) liegen unterschiedliche Datensätze zugrunde, jeder Punkt entspricht der Emission eines Oligomers.

der Oligomere im Bereich von $\lambda=500\text{..}600\text{ nm}$ verbieten^{130,289}. Auch quantenchemische Berechnungen konnten zeigen, dass ein gewisses Maß an Biegung die π -Konjugation nicht zerstört²⁹⁰. Abbildung 5.26 b) zeigt die Korrelation der Emissionslinienbreite mit der Emissionsenergie einzelner Oligomere. Die Verbiegung der Oligomere führt hiernach nicht nur zu einer Verbreiterung der Emissionslinie, sondern auch zu einer Rotverschiebung der Emission. So entsprechen die kurzwelligen, schmalen Emissionsspektren aus Abbildung 5.25 den gestreckten Oligomeren, während die breiten Spektren den gebogenen Chromophoren zugeordnet werden können. Damit wird die Konformation der Chromophore als wichtige Ursache für die energetische Unordnung flexibler konjugierter Polymere identifiziert. Für das rigide leiterartige Poly(para-Phenyl) wie auch das in den Kapitel 5.1 bis 5.4.1 betrachtete Polyindenofluoren wurde keine Streuung der Emissionslinienbreiten einzelner Chromophore beobachtet. Dies unterstreicht den Zusammenhang von Linienbreite und Konformation, da rigide Polymere (bzw. Oligomere) im Vergleich zu den in Abbildung 5.26 demonstrierten Biegungen keine vergleichbare Krümmungen aufweisen sollten. Die Streuung der Datenwerte in Abbildung 5.26 lässt sich auf unterschiedliche Nanoumgebungen einzelner Oligomere und ihr Einfluss auf die Emission der Oligomere zurückführen.

Es wurde experimentell demonstriert, dass starke Torsionen des π -Elektronen-Systems konjugierter Polymere aufgrund einer reduzierten Konjugationslänge typischerweise zu einer *Blauverschiebung* von Absorption und Emission führen¹⁵⁸. Abbildung 5.26 zeigt aber eine *Rotverschiebung* der Emission gebogener Chromophore. Im Gegensatz zum im vorigen Abschnitt diskutierten Polyfluoren ist die Delokalisierung der π -Elektronen im Oligomer auf seine sieben Wiederholeinheiten beschränkt. Damit kann eine erhöhte Delokalisierung als Ursache für die Rotverschiebung der Emission gebogener Oligomere ausgeschlossen werden. Zudem schließt die beobachtete Rotverschiebung der Emission gebogener Oligomere eine Reduktion der Delokalisation aus. Es ist bekannt, dass das flexible Polymer Poly(Phenyl-Vinyl) im angeregten Zustand eine starke strukturelle Relaxation aufweist^{129,130}. Diese Stokes-Verschiebung (vergleiche Kapitel 2.2) nimmt mit der Torsion zwischen den einzelnen Phenylringen zu^{129,291}. Die gestreckten Oligomere weisen im Vergleich zu gebogenen Oligomeren einen höheren Grad an Planarität auf, da eine Verbiegung der Oligomere aufgrund der sterischen Behinderung der Seitengruppen in jedem Falle zu einer Torsion bzw. Verdrillung der Kette führt²⁹². Dies wird im Laufe dieses Kapitels noch demonstriert. Damit kann eine größere strukturelle Relaxation der gebogenen Oligomere im Vergleich zu den gestreckten Oligomeren im angeregten Zustand die rotverschobene Emission der gebogenen

Oligomere erklären. An dieser Stelle soll bemerkt werden, dass gestreckte bzw. gebogene Oligomere auch nach einer strukturellen Relaxation im angeregten Zustand *unterschiedliche* Konformationen aufweisen sollten. Dies ist eine unmittelbare Folgerung aus der Tatsache, dass sich beide Konformationen hinsichtlich Emissionswellenlänge, -linienbreite und – photostabilität (siehe unten) unterscheiden. Ansonsten sollte eine strukturelle Relaxation, die in einer planaren Geometrie endet, in jedem Fall zu vergleichbaren, ausschließlich rotverschobenen Emissionssignaturen führen.

Quantenchemische Modellierung der elektronischen Eigenschaften

Die experimentellen Beobachtungen sollen an dieser Stelle mit quantenchemischen Simulationen untermauert werden. Dafür wurde zunächst die Bindungsenthalpie des Oligomers in Abhängigkeit seines Biegungswinkels berechnet. Hierfür wurde die Struktur mit dem Software-Paket MOPAC (engl. **M**olecular **O**rbital **P**ACkage) nach dem Austin-Model 1

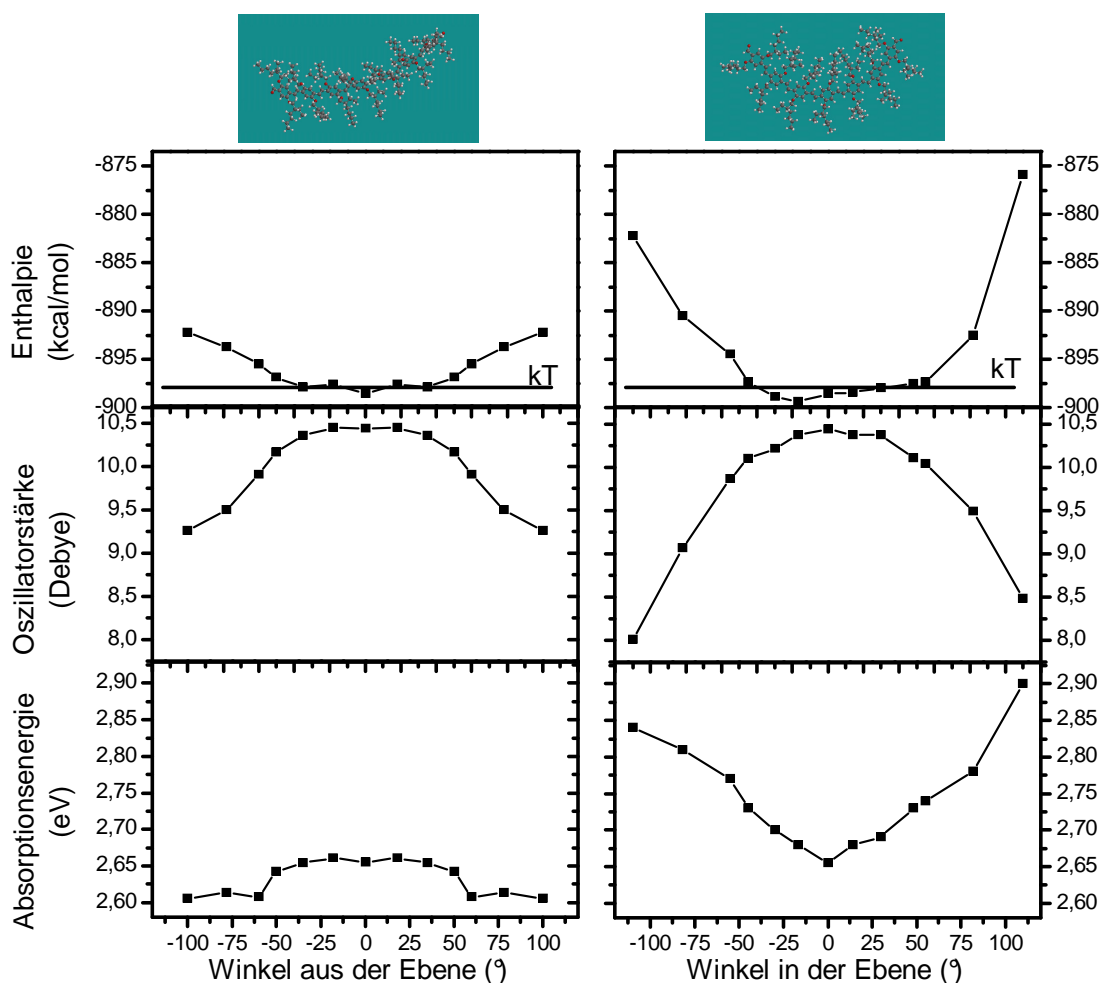


Abb. 5.27: Theoretische Modellierung zur Bindungsenthalpie, Oszillatorstärke und Absorptionsenergie von Phenyl-Vinyl-Oligomeren als Funktion ihres Biegungswinkel aus der Oligomerebene heraus (links) bzw. innerhalb der Ebene (rechts). Die Abbildungen oben stellen beispielhafte Konformationen dar. Die mit kT beschriftete Linie markiert eine Erhöhung der Enthalpie der Oligomere um die thermische Energie bei Raumtemperatur von der Enthalpie des gestreckten Zustands aus.

(AM1) optimiert, siehe Kapitel 2.3.1. Diese semiempirische Methode wurde von Michael Dewar 1985 entwickelt¹⁴⁸ und ist im Bereich der quantenchemischen Modellierung von Molekülstrukturen die meistbenutzte Methode. Exemplarisch wurde eine Biegung innerhalb und außerhalb der Oligomerebene, die durch die Seitengruppen aufgespannt wird, betrachtet. Abbildung 5.27 zeigt, dass die Bindungsenthalpie bei Biegungswinkeln von bis zu 45° nur im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur ($k_B T = 25$ meV) vom energetischen Minimum abweicht. Daher erscheinen gebogene Oligomere thermodynamisch sinnvoll, vor allem wenn man die externen Kräfte der einbettenden Zeonex-Matrix berücksichtigt. Die elektronischen Eigenschaften gebogener Oligomere wurden mittels der ZINDO-Methode berechnet, siehe Kapitel 2.3.1. Hieraus ergibt sich, dass die Oszillatorstärke, ein Maß für die Konjugationslänge der Oligomere, mit steigendem Biegungswinkel leicht abnimmt. Aber selbst für die größten experimentell beobachteten Biegungswinkel von etwa 80° beträgt die Oszillatorstärke immer noch 85 % des Maximalwertes gestreckter Oligomere. Dies deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen, dass die Emissionsintensität gebogener Oligomere nicht signifikant abfällt. Der Einfluss der Biegung auf die Absorptionsenergie der Oligomere ist in Abbildung 5.27 unten gezeigt^{gg}. Hier erkennt man, dass eine schwache Biegung, insbesondere aus der Ebene heraus, die Absorptionsenergie nicht stark beeinflusst. Die Biegung kann sogar zu einer Rotverschiebung der Absorption führen. Dies unterstreicht die experimentelle Beobachtung, dass gestreckte wie gebogene Oligomere bei $\lambda = 488$ nm angeregt werden können, ihre Absorptionsbanden also nicht stark voneinander abweichen. Daher ist es naheliegend, die Rotverschiebung der Emission gebogener Oligomere wie im vorigen Abschnitt erläutert nicht auf eine Veränderung der elektronischen Struktur, sondern auf eine strukturelle Relaxation im angeregten Zustand zurückzuführen.

Abbildung 5.28 illustriert, dass gestreckte Oligomere weitgehend planar vorliegen, während gebogene Strukturen aufgrund sterischer Kräfte große Torsionen zwischen den einzelnen Phenylringen aufweisen. Solche Torsionen führen zu einer ausgeprägten strukturellen Relaxation im angeregten Zustand, die einer Verschiebung der Ladungsdichte entspricht (Planarisierung)^{129,291}, und daher einer großen Stokes-Verschiebung gebogener Oligomere. Die berechnete Stokes-Verschiebung ist in Abbildung 5.28 c) als Funktion des Biegungswinkels in der Ebene gezeigt. Hier erkennt man, dass eine Biegung zu einer Erhöhung der Stokes-Verschiebung und damit analog zum Experiment zu einer

^{gg} Die absolute Absorptionsenergie aus der Simulation überschätzt leicht den experimentellen Wert. Allerdings ist die im Experiment beobachtete Absorption (Maximum bei $\lambda = 498$ nm in Toluol) auch von der einbettenden Matrix bzw. dem Lösungsmittel abhängig. Dies ist in der Simulation nicht berücksichtigt.

Rotverschiebung der Emission aufgrund einer verstärkten strukturellen Relaxation führt. Die simulierte Stokes-Verschiebung fällt kleiner als die im Experiment beobachtete Rotverschiebung gebogener Oligomere aus. Allerdings wurden für die Simulation diskrete Oligomerkonformationen herangezogen, welche nicht notwendigerweise exakt den tatsächlich realisierten Konformationen entsprechen. Zudem vernachlässigt die Simulation eine Wechselwirkung mit der Umgebung. Zusammenfassend können die Simulationen die experimentellen Beobachtungen gut erklären.

Der große Einfluss der Konformation des einzelnen Chromophors wirft ein neues Licht auf die Interpretation der inhomogenen Verbreiterung der Spektren $\Gamma_{Inho}^{Polymer}$ konjugierter Polymere. Damit hat auch die Chromophorkonformation einen starken Einfluss auf die Effizienz des intramolekularen Energietransfers entlang des Rückgrats konjugierter Polymere, der nach Kapitel 5.3.3. linienbreitenbegrenzt ist. Eine Streckung der Chromophore sollte zu einer Verringerung der energetischen Unordnung des Ensembles führen. So könnte eine mechanische Behandlung von Polymerfilmen ihre Transporteigenschaften und damit die optischen Eigenschaften stark beeinflussen. Die Beobachtung, dass ein mechanisches Strecken eines Polymerfilms die spektrale Breite der Emission verringert, wurde auf eine zunehmende Länge der Chromophore infolge erhöhter Ordnung im Film zurückgeführt²⁹³. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel zeigen, dass eine Streckung der Chromophore selber zu einer Beschränkung der im Ensemble vertretenen Konformationen und damit zu einer niedrigeren energetischen Unordnung führt.

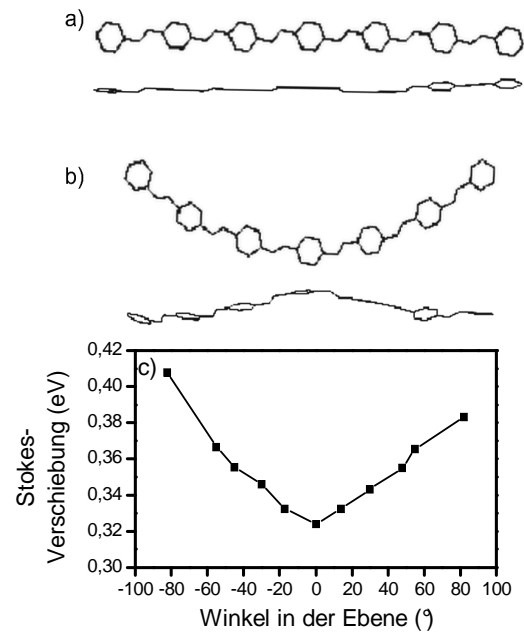


Abb. 5.28: Modellierter Kettenstruktur als Draufsicht und seitlichem Schnitt (a) und (b) und Stokes-Verschiebung (c) für Phenyl-Vinyl-Oligomere als Funktion des Biege-Winkels in der Ebene.

Abbildung 5.29 zeigt die zeitliche Entwicklung der spektral aufgelösten Emission zweier Oligomere bei T=5 K. Man erkennt, dass die Emission in b), welche aufgrund ihrer spektralen Breite einem gebogenen Oligomer zugeordnet werden kann, große spektrale Fluktuationen und Intensitätsschwankungen aufweist. Die spektral schmale Emission in a), welche einem gestreckten Oligomer zugeordnet wird, ist dagegen äußerst stabil. Abbildung 5.29 c) stellt

dieses Verhalten nochmals im Rahmen einer Statistik für 43 Oligomere dar: die schmalen Emissionslinien gestreckter Oligomere zeigen im Vergleich zu den breiten Emissionslinien gebogener Oligomere eine wesentlich stabilere Emission. Es gibt zahlreiche experimentelle Beobachtung einer stabilen Emission *planarer* Polymerketten bzw. Moleküle^{163,236,291,294}. Planare Ketten können zu einer erhöhten Delokalisierung der Anregung führen. Damit ist der Einfluss fluktuierender dielektrischen Nanoumgebungen auf die Emissionseigenschaften des π -Systems abgemildert.

Zudem ist die Ladungsdichte und damit die Wahrscheinlichkeit einer Photooxidation reduziert. Eine mögliche Erklärung für die stabile Emission der gestreckten Oligomere ist nun, dass auch diese weitgehend planarisiert sind. Dies ist aufgrund der sterischen Behinderung der Seitengruppen für gebogene Oligomere nicht möglich. Es wurde gezeigt, dass sich eine starke spektrale Diffusion und ausgeprägte Intensitätsschwankungen, wie sie hier für gebogene Oligomere demonstriert wurden, direkt mit einer reduzierten Photostabilität verbinden lassen^{295,296}. Da aufgrund spektraler Diffusion die Emissionslinienbreite einzelner Chromophore während der Integrationszeit der Messung verschmiert, kann auch eine ausgeprägtere spektrale Dynamik gebogener Oligomere Ursache für ihre größere Linienbreite sein^{236,297}.

Wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt wurde, wirken sich Fluktuationen in der Emissionsdynamik konjugierter Polymere stark auf die Effizienz des Energietransfers aus. Zudem haben experimentelle Studien gezeigt, dass das „Blinken“ der Emission ein Hinweis auf eine erhöhte Wahrscheinlichkeit eines irreversiblen Ausbleichvorgangs ist^{289,295}. Die dunklen Zustände entsprechen metastabilen Zuständen, in denen das System zwar nicht emittiert, aber dennoch angeregt sein kann. Diese können zu einer Mehrfachanregung des π -Systems führen, welche die Wahrscheinlichkeit einer Photooxidation erhöht, weil mehr Energie deponiert wird. Daher ist es wichtig, diese Fluktuationen einer Kettenkonformation zuweisen zu können. Eine

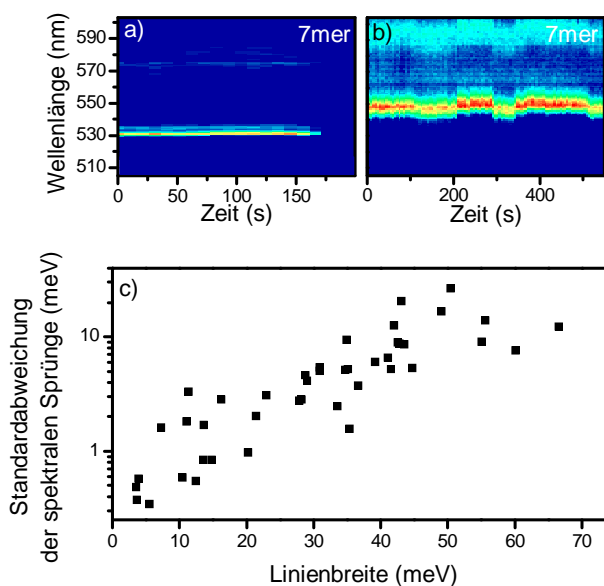


Abb. 5.29: Zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz zweier isolierter Phenyl-Vinyl-Oligomere bei $T=5$ K und Anregung bei $\lambda=488$ nm (a und b). c) zeigt die Korrelation der Linienbreite der Emission einer Vielzahl einzelner Oligomere mit der Standardabweichung der spektralen Sprungweite zwischen hintereinander aufgenommenen Spektren.

entsprechende Kontrolle der Kettenkonformation könnte so dazu dienen, die Photostabilität π -konjugierter Polymere und auf diesen beruhenden Bauelementen zu erhöhen.

5.5 Energietransfer zu einzelnen oxidativen Defekten

Während der Synthese oder während optischer und (elektro-) chemischer Belastung können in konjugierten Polymeren chemische Defekte entstehen. Typisch sind hier oxidative Defekte (Carbonylgruppen) zu nennen. In diesem Kapitel soll der intramolekulare Energietransfer zu einzelnen oxidativen Defekten in Polyfluoren beschrieben werden. Der Anregungstransfer zu Defekten ist einer der Hauptgründe für eine *reduzierte* Quantenausbeute^{23,88,90}.

Polyfluoren zeichnet sich durch eine hohe Quantenausbeute, hohe Photostabilität und eine gute Beweglichkeit der Ladungsträger als Leuchtstoff im blauen Spektralbereich aus^{21-23,169}. Daher findet es Anwendungen in organischen Leuchtdioden^{22,23}, Feldeffekttransistoren²⁶² und photovoltaischen Elementen²³. Polyfluoren kann infolge einer Photooxidation eine reduzierte Emissions-

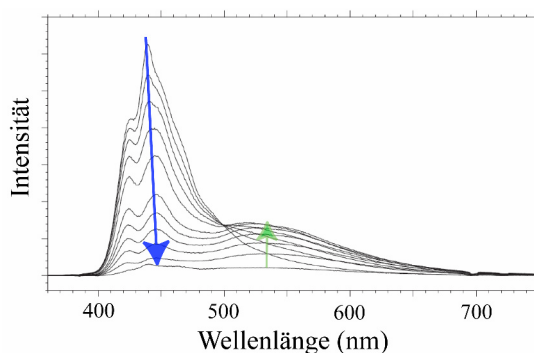


Abb. 5.30: Entwicklung der Emission eines Polyfluorenfilmes unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe. Entnommen von Sims et al.⁴

intensität aufweisen, die von einem neuen, grünen Emissionsband begleitet wird^{4,85,88,89,156,298-301}. Die Reduktion der Intensität und mehr noch die Farbverfälschung sind für technologische Anwendungen ungünstig. Abbildung 5.30 demonstriert anhand Photolumineszenzspektren eines Polyfluorenfilms unter Photooxidation durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe den Einfluss der Defekt-Emission⁴. Man sieht deutlich, wie die Intensität der blauen Emission um $\lambda=440$ nm abnimmt und ein neues Emissionsband im grünen Spektralbereich um $\lambda=530$ nm erscheint⁴.

Modelle für den Ursprung des grünen Emissionsbands

Die Ursache dieses grünen Emissionsbandes wird intensiv debattiert: Zum einen wird die Emission von *oxidativen Defekten* (Fluorenoneinheiten) vorgeschlagen, welche durch einen effizienten Energietransfer vom Polyfluorenrückgrat angeregt werden^{85,88,89,156,300,301}. Zum anderen gibt es Hinweise auf die Bildung von *Exzimeren* zwischen zwei Polyfluorenketten bzw. Fluorenon-Defekten, die zu der grünen Emission führen könnten^{4,23,299,302}. Solche

Exzimer (engl. *excited dimer*=excimer) stellen einen gemeinsamen angeregten Zustand zweier Chromophore oder Fluorophore dar^{99,129,303,304}. Die entscheidende Rolle der Oxidation einer Fluoren-Einheit zu einem Fluorenon wurde experimentell belegt^{4,85,186,298,300}. Beide konkurrierenden Modelle für die Erklärung des grünen Emissionsbandes sind schematisch in Abbildung 5.31 dargestellt.

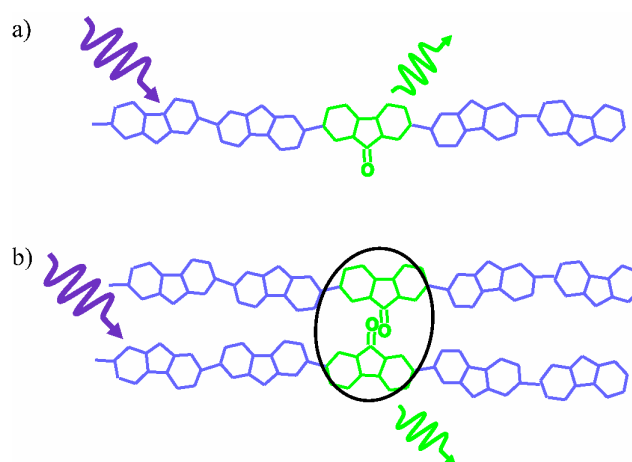


Abb. 5.31: Modelle für die Erklärung der Ursache der grünen Emissionsbande in Polyfluoren. a) beschreibt einen monomolekularen Effekt, wobei die Emission von einer Fluorenon-Gruppe (grün) stammt. In b) ist die Exzimeremission zweier Fluorenon-Gruppen gezeigt.

Für eine Optimierung der Polyfluorenstruktur ist daher das Wissen um den Ursprung der Defektemission von außerordentlicher Wichtigkeit^{264,305,306}. Die der Einzelmolekülspektroskopie inhärente Isolierung der Polymerketten unterdrückt die Bildung von Fluorenon-Exzimeren. Damit kann das dennoch beobachtete grüne Emissionsband eindeutig der Photolumineszenz isolierter oxidativer Fluorenon-Defekte zugeordnet werden. Dies ist schematisch in Abbildung 5.32 dargestellt.

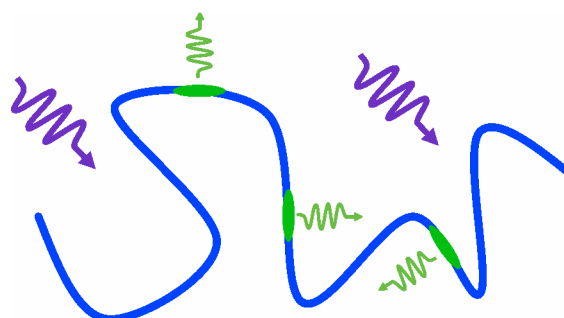


Abb. 5.32: Schematische Darstellung der Defektemission einer isolierten Polymerkette. Die Emission stammt von einzelnen, lokalisierten Fluorenon-Defekten (grün).

Charakterisierung der Defektemission im Ensemble

Die monomolekulare Defektemission wird für ein Polyfluoren:Fluorenon-Copolymer demonstriert, welches eine fest definierte Anzahl an Fluorenon-Defekten an statistischen Positionen auf dem Polymerrückgrat aufweist. Die chemische Struktur ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Man erkennt die Fluorenon-Defekte anhand ihrer Keto-Gruppe

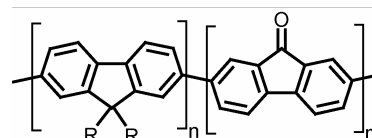


Abb. 5.33: Chemische Strukturformel des Polyfluoren:Fluorenon-Copolymers, synthetisiert in der Gruppe von Prof. Ulrich Scherf. Der Parameter m gibt den prozentualen Gehalt an Fluorenon-Defekten an ($n=1-m$).

(Doppelbindung zu einem Sauerstoffmolekül). Dabei kann die Konzentration der Defekte im Bereich von 0 % bis 5 % im Rahmen der Synthese eingestellt werden. Dies entspricht einer Anzahl der Defekte von etwa 2 bis maximal 15 pro Kette, welche eine Länge von etwa 250

Monomereinheiten aufweist^{hh}. Sind nur wenige Fluorenon-Defekte auf einer einzelnen Kette vorhanden, ist ihre intramolekulare Exzimerbildung durch Kettenfaltung extrem unwahrscheinlich. Die Emissionsspektren dieser Polyfluoren:Fluorenon-Copolymere in Toluollösung sind in Abbildung 5.34 dargestellt. Die Anregung liegt bei $\lambda=380$ nm, was aufgrund des dominierenden Absorptionsquerschnitts des Polyfluorens gegenüber dem Fluorenon zu einer überwiegenden Anregung des Polyfluorenrückgrats führt. Die schwache Absorption der Fluorenon-Defekte liegt bei $\lambda=430$ nm⁶⁹. Schon dies ist im Gegensatz zum Exzimer-Bild, da ein Exzimer keinen Grundzustand hat, und nur im angeregten Zustand existiert. Es ergibt sich ein großer spektraler Überlapp der Polyfluorenenmission mit der Absorption des Fluorenon, was einen effizienten Energietransfer erwarten lässt. Man erkennt analog zu den

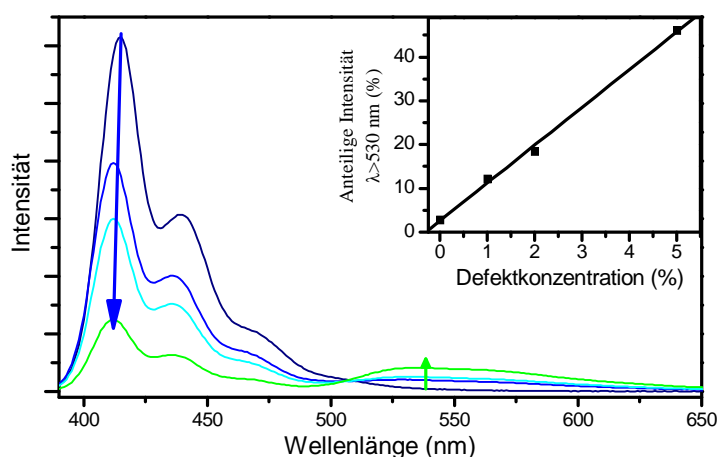


Abb. 5.34: Emissionsspektren der Polyfluoren:Fluorenon-Copolymere mit 0..5 % Fluorenon-Defekten. Das Nebenbild zeigt den relativen Anteil der Fluorenon-Emission (um $\lambda=530$ nm) zur Emission des Polyfluoren-Rückgrats ($\lambda=420$ nm) als Funktion der Defektkonzentration.

Beobachtungen des Einflusses der Photooxidation eines Polyfluorenfilms (Abbildung 5.30), dass die blaue Emission mit steigender Defektkonzentration in ihrer Intensität abnimmt und gleichzeitig ein neues Emissionsband um $\lambda=530$ nm erscheint. Daher ist das Copolymer ein geeignetes Modellsystem zu Beschreibung der Photooxidation von Polyfluoren⁶⁹. Das Nebenbild in Abbildung 5.34 zeigt die lineare Abhängigkeit der grünen Emission von der Defektkonzentration. Auch dies spricht gegen ein Fluorenon-Exzimer als Ursache für die grüne Emission, da bei einer Exzimerbildung, dessen Wahrscheinlichkeit konzentrationsabhängig ist, eine überproportionale Steigung zu erwarten wäre. Schon bei einer Defektkonzentration von 5 % erkennt man, dass die Defektemission etwa die gleiche Intensität wie die Emission des Polyfluorenrückgrats aufweist. Bei einer Defektdichte von 1 % stellt die Defektemission immer noch knapp 15 % der Gesamtemission bei einer ausgeprägten Fluoreszenzlöschung des Polyfluorenrückgrats dar. Dies demonstriert den effizienten intramolekularen Energietransfer vom Polyfluoren zu den Fluorenon-Defekten. In geschlossenen Filmen ist dieser Effekt nochmals wesentlich ausgeprägter^{4,63,67,187}. Damit

^{hh} $M_n=60.000\dots150.000$ g/mol.

können infolge des Energietransfers schon sehr geringe Defektdichten die Emission von Polyfluoren, wie auch anderen konjugierten Polymeren, sehr stark beeinflussen.

Nachweis der Defektemission einzelner Polyfluorenketten

Abbildung 5.35 zeigt Fluoreszenzmikroskop-Aufnahmen einzelner Polyfluoren:Fluorenon-Copolymerketten mit unterschiedlichen Fluorenon-Defekt-Konzentrationen in einer Zeonex-Matrix. Die Anregung findet bei $\lambda=395$ nm statt, was zu einer überwiegenden Anregung des Polyfluorenrückgrats führt. Die Emission ist spektral in einen blauen Kanal für die Emission des Polyfluorenrückgrats (links) und einen grünen Kanal für die Defektemission (rechts) getrennt. Hier wird deutlich, dass für alle Polyfluoren:Fluorenon-Ketten sowohl eine Emission des Polyfluorenrückgrats als auch der Defekte auftritt. Dies ist ein eindeutiger Nachweis einer *monomolekularen Defektemission*, da die Bildung von Exzimeren insbesondere bei einer Defektkonzentration von 1 % Fluorenon (2-3 Einheiten pro Kette) höchst unwahrscheinlich ist und damit eventuell in Einzelfällen, aber nicht bei allen Ketten auftreten sollte. Die ausgeprägte Emission der Fluorenondefekte und damit ihre einfache Beobachtung ist nur aufgrund der *Lichtsammeleigenschaften des Energietransfers* entlang des Polymerrückgrats möglich. Dies erlaubt die spektrale Detektion der Emission *einzelner* oxidativer Defekte, obwohl die Quanteneffizienz der Defektemission im Vergleich zur Polyfluorenemission niedrig ist und der Absorptionsquerschnitt der Fluorenongruppe klein ist⁶⁹. Gleichzeitig sieht man, dass das defektfreie Polyfluoren keine Emission im grünen Spektralbereich aufweist. Dies unterstreicht nochmals die Rolle der Fluorenon-Defekte bei der grünen Emission, wobei Fluorenon-Exzimer als Ursache ausgeschlossen werden können. In Abbildung 5.36 ist die Relation von grüner zu blauer Emissionsintensität für eine große Zahl isolierter Polyfluoren:Fluorenon-Copolymerketten zusammengefasst. Man sieht wiederum, dass annähernd alle

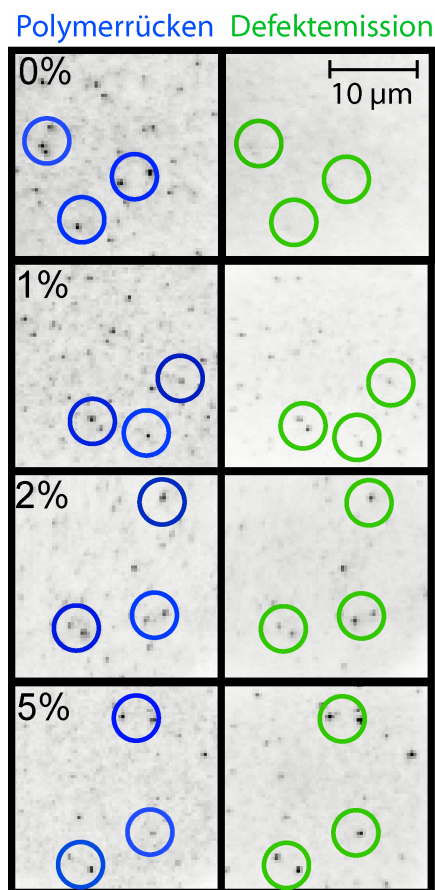


Abb. 5.35: Fluoreszenzmikroskop-Aufnahmen der Emission einzelner Polyfluoren:Fluorenon-Ketten unter Anregung des Polyfluorenrückens bei $\lambda=395$ nm. Links ist die Emission des Polymerrückgrats ($\lambda=410..480$ nm), rechts die Defektemission ($\lambda>520$ nm) aufgetragen. Die Zahlen geben den prozentualen Gehalt der Defekte an. Die beiden spektralen Kanäle wurden hintereinander gemessen. Die Kreise dienen der Orientierungshilfe und sind willkürlich gesetzt.

defektfreie Polyfluoren keine Emission im grünen Spektralbereich aufweist. Dies unterstreicht nochmals die Rolle der Fluorenon-Defekte bei der grünen Emission, wobei Fluorenon-Exzimer als Ursache ausgeschlossen werden können. In Abbildung 5.36 ist die Relation von grüner zu blauer Emissionsintensität für eine große Zahl isolierter Polyfluoren:Fluorenon-Copolymerketten zusammengefasst. Man sieht wiederum, dass annähernd alle

Polyfluoren:Fluorenon-Ketten in beiden spektralen Bereichen emittieren. Man erkennt eine große Streuung der individuellen Emissionsintensitäten des Polyfluorenrückgrats und der Defekteⁱⁱ. Damit variiert die Effizienz des Energietransfers entlang des Polymerrückgrats zu den Fluorenon-Defekten stark. Dies entspricht den Beobachtungen der Fluktuationen des intramolekularen Energietransfers aus Kapitel 5.2 und 5.3. Generell nimmt die Intensität der Defekt-Emission mit der Defekt-Dichte zu.

Abbildung 5.37 zeigt die Dynamik der Fluorenon-Defekt-Emission einer isolierten Kette (Defektkonzentration 1 %) unter Anregung des Polyfluorenrückgrats bei $\lambda=395$ nm. Man erkennt analog zu den Beobachtungen aus Kapitel 5.2 starke Fluktuationen der Fluoreszenzintensität und ein stufenartiges Abfallen der Intensität: Die Effizienz des Energietransfer fluktuiert zeitlich. Die stufenweise Abnahme der Fluoreszenzintensität ist ein Indiz für das schrittweise Ausbleichen einzelner Fluorenon-Defekte als Akzeptoren. Auch diese sind daher nur ein Zwischenprodukt in der Photooxidation von Polyfluoren.

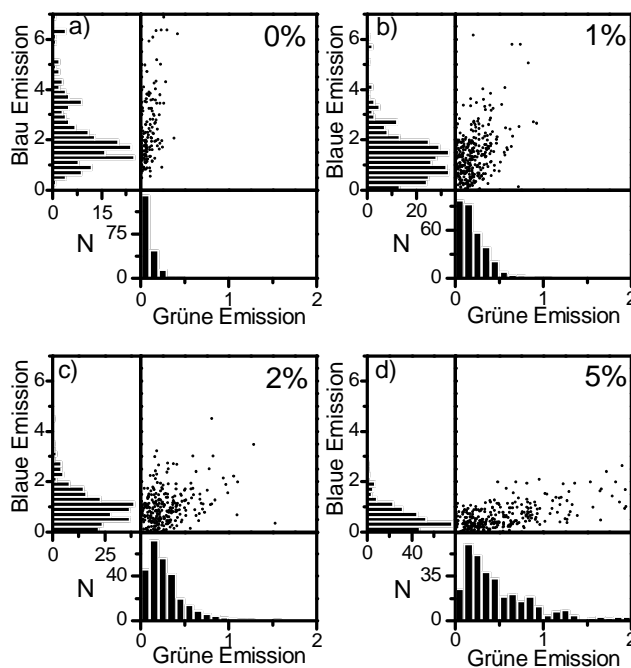


Abb. 5.36: Statistik der Anteile der blauen Emission des Polymerrückgrats bzw. der grünen Fluorenon-Defekt-Emission an der Gesamtemission des Polyfluoren:Fluorenon-Copolymers für 1152 Polyfluorenketten. Die prozentuale Defektkonzentration ist rechts oben in den Diagrammen angegeben.

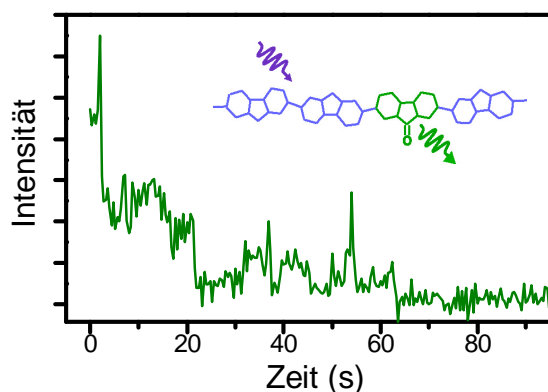


Abb. 5.37: Zeitliche Entwicklung der Fluorenon-Defekt-Emission bei $\lambda=530$ nm einer einzelnen Polyfluoren:Fluorenon-Kette (Defektkonzentration 1 %) unter Anregung des Polyfluoren-Rückens bei $\lambda=400$ nm bei Raumtemperatur.

ⁱⁱ Die zugrunde liegenden Aufnahmen beider spektraler Kanäle wurden hintereinander gemessen. Aufgrund fluktuierender Emissionsintensitäten, wie sie typisch für einzelne Moleküle sind, kann es sein, dass innerhalb eines Kanals sich die Anregung einer die Polymerkette in einem dunklen Zustand lokalisiert ist und keine Emission auftritt. Dies erhöht die statistischen Intensitätsfluktuationen in beiden Kanälen. Dennoch sind solche Fluktuationen kleiner als die Streuung der individuellen Emissionsintensitäten.

Zusammenfassend konnte die ungewünschte grüne Emission in Polyfluoren durch einen Energietransfer zu photooxidativen (Fluorenon-) Defekten, welche daraufhin im Bereich um $\lambda=530$ nm emittieren, erklärt werden. Der intramolekulare Energietransfer zu solchen Defektzuständen ist äußerst effizient. Ein Wissen um den monomolekularen Ursprung der Defektemission kann nun zu einer gezielten Modifizierung der Polyfluoren-Grundstruktur und der Synthese von geeigneten Polyfluoren-Derivaten führen. Diese können aufgrund einer reduzierten Elektronendichte an der Stelle, an der ein Keto-Defekt entstehen kann, eine geringere Oxidationswahrscheinlichkeit aufweisen^{305,306}. Zum anderen können Strategien umgesetzt werden, welche den Energietransfer, welcher zu einer Anregung der Defekte führt, ineffizienter gestalten. Hier bietet sich zum Beispiel eine Dendronisierung an^{302,307}. Hierbei sind die Polymerketten stark verästelt, was dazu führt, dass die einzelnen Polymerketten im Film isoliert werden. Dies reduziert die Effizienz des dreidimensionalen Energietransports zu den Defekten. Anhand der Erkenntnisse aus Kapitel 5.4 könnte auch bewusst eine stark streuende Konformation gebogener Chromophore, zum Beispiel durch ein flexibles Rückgrat, den Anregungstransport zu Defekten hin abschwächen.

5.6 Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere

Die ausgeprägten Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere wurden schon in den Kapiteln 5.2 bis 5.5 aufgezeigt. Hierbei führte das Lichtsammeln zu einer Konzentration von Anregungsenergie auf Farbstoffakzeptoren oder oxidativen Defekten^{189,190,259}. Waren bisher im Rahmen dieser Arbeit immer einzelne Farbstoffmoleküle bzw. Defekte Akzeptoren der Anregungsenergie, wird hier ein polymerischer Donator-Akzeptor-Komplex vorgestellt, in dem das Polymerrückgrat selbst der Akzeptor ist. Damit kann der Akzeptor mehrere Anregungen beherbergen^{157,246}. Ein Fokussieren von Anregungsenergie infolge von Energietransfer kann somit zu Mehrfachanregungen des multichromophorischen Akzeptors führen. Dies resultiert in einer starken Nichtlinearität der optischen Antwort³⁰⁸⁻³¹⁰. Die chemische Struktur des Komplexes ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Der Polymerkern ist zyklisch von Donatorringen umgeben. Da auf jede Monomereinheit ein Donator-Ring entfällt, eignet sich dieses Polymer ideal zum Auffangen von Licht. Zudem erhöhen die Ringe die strukturelle Rigidität des polymerischen Drahts, was eine hohe Effizienz des Energietransfers innerhalb des Akzeptorpolymers selbst ermöglicht. Weiterhin schirmen sie den Polymerkern von der Umgebung ab, was seine Quantenausbeute erhöht, da die Bildung von Ladungstransferzuständen unterdrückt werden sollte¹⁹¹.

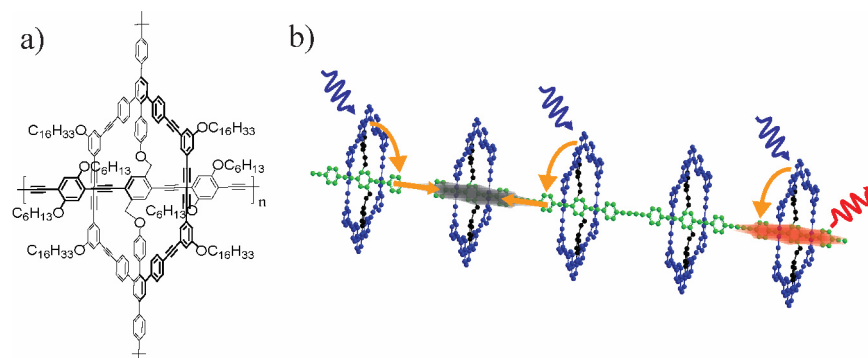


Abb. 5.38: a) Chemische Struktur der polymerischen Drähte, welche von makrozyklischen Donatorgruppen umgeben sind. b) zeigt eine schematische Darstellung des Lichtsammelns. Eine Anregung der Ringe und nachfolgender Energietransfer zum Polymerkern (orange Pfeile) kann zu der Emission eines Photons (rot) oder der Annihilation zweier Anregungen (schwarz) führen. Die Struktur wurde von Gerald Gaefke in der Gruppe von Prof. Sigurd Höger synthetisiert.

Bei intensiver optischer Anregung dieses Lichtsammelkomplexes kann es aufgrund von Mehrfachanregungen des Polymerkerns zu einer Annihilation dieser Anregungen kommen (siehe schematische Darstellung in Abbildung 5.38 b). Im Folgenden soll gezeigt werden, dass mit zunehmender Polymerlänge aufgrund des ansteigenden Absorptionsquerschnitts des Komplexes bei konstant bleibender Anregungsdichte die mittlere Exzitonenzahl pro Polymerkette zunimmt. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit einer Mehrfachanregung und damit der Exziton-Exziton-Annihilation. Somit erlaubt der vorgestellte Komplex das Akkumulieren von Anregungsenergie. Hohe Anregungsdichten sind notwendig, um die für Laserwirkung (*engl. light amplification by stimulated emission of radiation, LASER*) notwendige stimulierte Emission zu erreichen, was durch den kaskadierten Anregungstransfer vereinfacht werden kann²⁷, und sind auch für die Photovoltaik oder für chemische Sensoren^{62,311} von Nutzen.

Abbildung 5.39 zeigt Absorptions- und Photolumineszenzspektren des polymerischen Lichtsammlers, des Polymerkerns und der Ringe. Die Absorption des Lichtsammelkomplexes (Abbildung 5.39 c)) weist mit seinen zwei Maxima bei etwa $\lambda=300$ nm und $\lambda=440$ nm eine Überlagerung der Absorption der Zyklen und des Polymerkerns auf^{jj}. Die Emission der Zyklen ist spektral breit (um $\lambda=400$ nm) und hat einen großen spektralen Überlapp mit der Absorption des Polymerkerns (um $\lambda=440$ nm). Somit kann ein Energietransfer generell stattfinden. Die chemische Struktur in Abbildung 5.38 suggeriert, dass das Übergangsdipolmoment der Ringe senkrecht zu dem des Polymerkerns steht, was einen Energietransfer nach Kapitel 2.4 verbieten würde. Aufgrund des geringen Abstandes

^{jj} Man erkennt eine leichte Verbreiterung der Absorptionssignaturen der Zyklen. Dies rührt von unterschiedlichen Seitengruppen der isolierten und der an den Polymerkern gebundenen Ringen her.

zwischen den Ringen und dem Polymerkern (der Ringdurchmesser beträgt etwa 2 nm) und dem hohen spektralen Überlapp zeigt eine Abschätzung der Transfereffizienz nach Gleichung 2.15 aus Kapitel 2.4, dass eine Abweichung von nur 3° von der senkrechten Ausrichtung eine Energietransfereffizienz von 98 % ermöglichen sollte. Eine solche geringe Abweichung von der senkrechten Ausrichtung erscheint strukturell sehr wahrscheinlich¹⁹¹. Das Emissionsspektrum des Lichtsammelkomplexes ist unabhängig von der Anregungswellenlänge und deckt sich mit der Emission des Polymerkerns. Damit scheint ein vollständiger Energietransfer von den Ringen zum Polymerkern stattzufinden. Das Photolumineszenz-Anregungsspektrum des Lichtsammelkomplexes in Abbildung 5.39 c) unter Detektion der Emission des Polymerkerns bei $\lambda=530$ nm überlappt sehr gut mit dem Absorptionsspektrum des Komplexes und damit der Absorption des Polymerkerns *und* der Ringe. Dies demonstriert eindeutig einen hoch effizienten Energietransfer. Zeitaufgelöste Messungen des Energietransfers von den Akzeptorringen zum Polymerkern im Rahmen dieser Arbeit ergeben eine Energietransferrate von $k_{ET}=56 \text{ ns}^{-1}$ und zeigen damit die hohe Effizienz des Anregungstransfers von 98,4 % auf¹⁹¹.

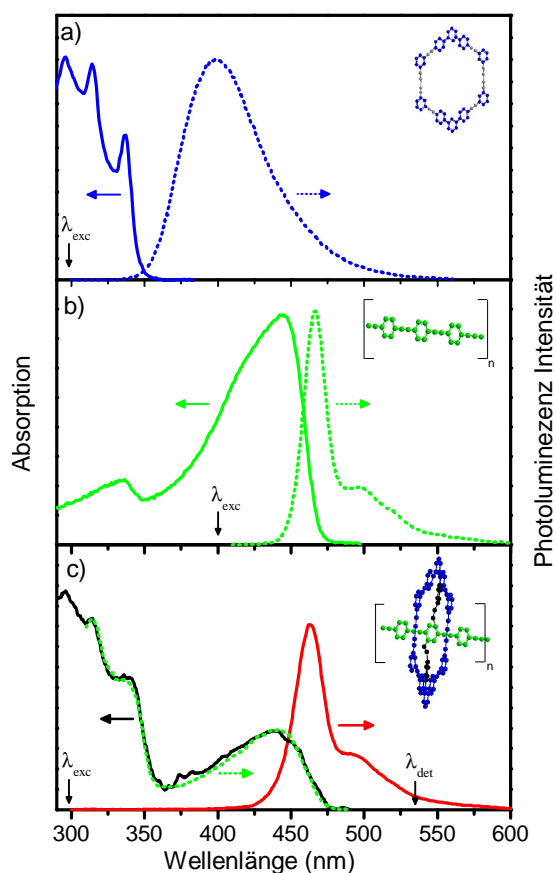


Abb. 5.39: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gepunktete Linien) der makrozyklischen Donatoren (a)), des Polymerkerns (b)) und des Lichtsammelkomplexes (c)). Die Anregungswellenlängen sind in den Spektren gekennzeichnet (λ_{exc}). In c) zeigt die grüne gepunktete Linie ein Photolumineszenz-Anregungsspektrum unter Detektion der Emission des Polymerkern bei $\lambda=530$ nm.

Für das hybride Nanokristall-Farbstoff-System (Kapitel 4) und konjugierte Polymere (Kapitel 5) wurde gezeigt, dass der Anregungstransfer durch die energetische Unordnung der individuellen Chromophore limitiert ist. Im Lichtsammelkomplex aus Abbildung 5.38 koppeln nun aber eine Vielzahl von Donator-Gruppen (Ringe) an einen multichromophoren Kern. Zudem umfasst die Ausdehnung eines Chromophores mehrere Monomereinheiten. Daher entfallen mehrere Donatorringe auf jedes Akzeptorchromophor des Polymerrückgrats.

So sollte die Limitierung der Energietransfereffizienz durch energetische Unordnung weniger stringent sein. Die hohe Effizienz des Energietransfers von den Ringen zum Polymerkern zeigt, dass die vorhandene energetische Unordnung den Energietransfer nicht entscheidend behindert. So erhöht die Kopplung vieler Donatoren an den multichromophoren Polymerkern nach dem Vorbild der Natur im Rahmen der Photosynthese⁷ die Energietransfereffizienz des gesamten Komplexes.

Der polymerische Kern kann aufgrund seiner multichromophoren Natur mehrere Anregungen beherbergen. So ist neben einer strahlenden oder nichtstrahlenden Rekombination des Exzitons eine Singulett-Singulett-Annihilation infolge einer Exziton-Exziton-Wechselwirkung möglich. Daher lässt sich die Anregungspopulation des Polymerkerns mit der Exzitonenkonzentration n wie folgt beschreiben:

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma_1 n - \frac{1}{2} \gamma_2 n^2.$$

Hierbei sind γ_1 und γ_2 die inverse Lebensdauer der Exzitonen bzw. die Exziton-Exziton-Annihilationsrate. Für niedrige Anregungsdichten dominiert der erste Term und die Emissionsintensität ist damit proportional zur Anregungsintensität. Über einer gewissen Schwelle werden nichtlineare Wechselwirkungen signifikant (zweiter Term) und die Exziton-Exziton-Annihilation stellt einen effizienten Dissipationskanal für die Anregungsenergie dar. Damit geht das lineare Verhältnis von Emissionsintensität und Anregungsintensität in ein wurzelförmiges Verhalten über³⁰⁸. Diese Schwelle markiert die Anregungsleistung ab der sich statistisch zwei wechselwirkende Exzitonen auf einer isolierten Polymerkette befinden.

Um eine solche Akkumulation von Anregungen auf dem Kern des polymerischen Lichtsammelkomplexes zu demonstrieren, werden vier Lichtsammelproben unterschiedlicher Länge untersucht. Die Spanne umfasst das Monomer mit $n = 1$ Wiederholeinheiten bis zum Polymer mit $n \approx 70$. Abbildung 5.40 a) zeigt die Massenverteilungen der Polymerproben, welche in etwa proportional zu ihrer Länge bzw. Anzahl der Monomereinheiten sind. Abbildung 5.40 b) stellt die Relation der Emissionsintensität zur Anregungsintensität für den polymerischen Lichtsammelkomplex in Toluollösung dar. Zur Anregung der Donator-Ringe wurde ein Stickstofflasers bei $\lambda = 337$ nm, einer Pulslänge von 500 ps und einer Repetitionsrate von 20 Hz verwendet. Bei dieser Wellenlänge findet die Anregung des Komplexes zu über 80 % in den Ringen statt, vergleiche Abbildung 5.39. Für alle vier Proben beobachtet man bei niedrigen Anregungsleistungen ein lineares Verhältnis von Emissionsintensität mit der Anregungsleistung. Damit befindet sich im Mittel maximal ein Exziton auf einer einzelnen

Polymerkette. Die Schwelle, ab der sich die Exziton-Exziton-Annihilation durch eine wurzelförmige Abhängigkeit der Emissionsintensität mit der Anregungsintensität bemerkbar macht, hängt stark von der Masse des Komplexes ab: Während beim Monomer (schwarz) diese Schwelle erst bei einer Anregungsleistung von $I_{\text{Anreg., Schwelle}} \approx 5 \text{ MW/cm}^2$ erreicht wird, liegt sie bei den längsten Polymerketten bei nur noch $I_{\text{Anreg., Schwelle}} \approx 0,16 \text{ MW/cm}^2$. Da an dieser Schwelle zumindest zwei Exzitonen pro Polymerkette präsent sein müssen, erkennt man hieran deutlich den Effekt der Exziton-Akkumulation infolge des Lichtsammelns. Die individuellen Schwellen sind mit der dazugehörigen Polymermasse bzw. Anzahl der Monomereinheiten in Tabelle 5.1 zusammengefasst^{kk}.

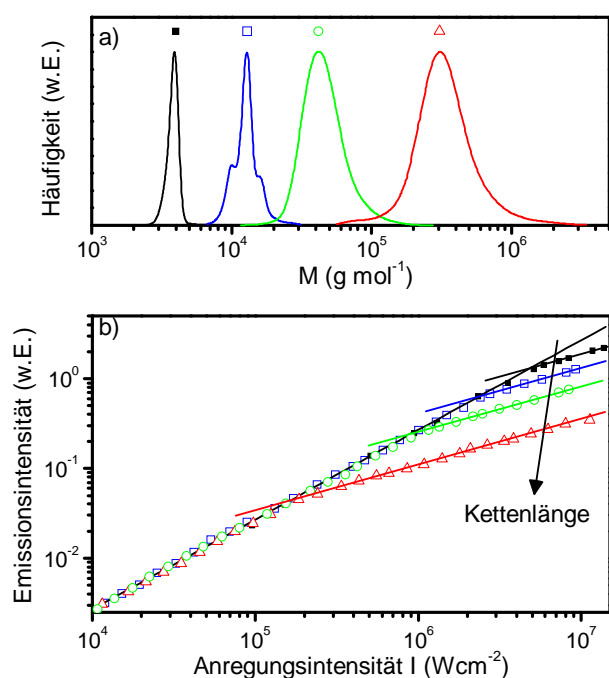


Abb. 5.40: Anregungsakkumulation in den polymerischen Lichtsammeldrähten. In a) sind die Massenverteilungen der untersuchten Proben des Lichtsammelkomplexes gezeigt. Die Relation zwischen Emissionsintensität und Anregungsintensität (Anregung der ringförmigen Donatoren bei $\lambda=337 \text{ nm}$) dieser Proben ist in b) dargestellt. Die Geraden deuten ein lineares bzw. wurzelförmiges Verhalten an. Die Daten zu a) sind von Gerald Gaefke gemessen.

$M_w \text{ (g/mol)}$	Anzahl n Wiederholeinheiten	Schwelle $I_{\text{Anreg., Schwelle}}$ (MW/cm^2)	$n \cdot \text{Schwelle}$ (MW/cm^2)
3.900	1	5	5
12.800	4	2,3	9,2
41.600	13	1	13
303.000	70	0,16	11,2

Tabelle 5.1: Übersicht der Schwellenintensitäten der Anregung für eine nichtlineare Exziton-Exziton-Wechselwirkung.

Klammert man das Monomer aufgrund der vom Polymer abweichenden spektralen Eigenschaften und Oszillatorstärke aus, erkennt man, dass die Schwelle etwa antiproportional mit der Anzahl n der Wiederholeinheiten skaliert. Daher bleibt das Produkt der Anzahl der Wiederholeinheiten mit der Schwelle etwa konstant. Daraus kann man ableiten, dass die

^{kk} Im Rahmen der Massenbestimmung konjugierter Polymer mittels einer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wird die Masse rigider Polymere mit steigender Monomeranzahl überschätzt. Passt man an die mittels GPC bestimmten Massen von definierten Oligomeren eine Potenzfunktion an, welche die bestimmten Massen mit denen aus der Strukturformel abgeleiteten Massen verknüpft, kommt man zu einer besseren Abschätzung des tatsächlichen Molekulargewichts. Dies wurde in Tabelle 5.1 berücksichtigt.

Exzitonen auf dem polymerischen Kern mobil genug sind, um auch bei der längsten Polymerkette ($n \approx 70$ Wiederholeinheiten) miteinander zu wechselwirken, da die Reichweite der Exziton-Exziton-Annihilation wesentlich geringer als die Polymerkettenlänge ist³¹⁰. Dies unterstreicht die hohe Effizienz des intramolekularen Energietransfers entlang des Polymerkerns im Lichtsammelkomplex. Die den Polymerkern umgebenden Ringe erhöhen den Absorptionsquerschnitt des Komplexes, was in einer Erhöhung der mittleren Exzitonenanzahl pro Polymerkette bei gleicher Pumpleistung und damit reduzierter Schwelle zur Annihilation resultiert.

Abschließend lässt sich sagen, dass die hohe Effizienz des intramolekularen Anregungstransfers konjugierter Polymer zu einer Akkumulation von Anregungsenergie führt. Diese kann je nach Beschaffenheit zu Farbstoffakzeptoren geleitet werden, welche die Quantenausbeute erhöhen und die Emissionsfarbe bestimmen (Kapitel 5.1 bis 5.3), kann ungewollter Weise in strahlenden oder nichtstrahlenden Defekten deaktiviert werden (Kapitel 5.5), oder für nichtlineare Wechselwirkungen und Prozesse, welche eine hohe Anregungsdichte voraussetzen (wie Laserwirkung²⁷ oder Isomerisierungsreaktionen³¹²), genutzt werden (Kapitel 5.6).

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der intramolekulare Energietransfer in einzelnen konjugierten Polymerketten beschrieben. Ein Polymer mit Farbstoffakzeptoren an den Kettenenden erlaubte eine Unterscheidung des Energietransfers entlang des Polymerrückgrats und des Anregungstransfers zu den Farbstoffakzeptoren. Dieser Energietransferprozess konnte für einzelne Polymerketten zeitlich aufgelöst werden. Polarisations- und spektral aufgelöste Messung zeigten zusammen mit einer Monte-Carlo-Simulation, dass der Energietransfer entlang des Polymerrückgrats durch die energetische Unordnung der Übergangsenergien benachbarter Chromophore limitiert ist. Als Hauptursache für diese Unordnung wurde die Konformation der Polymerketten und der einzelnen Chromophore identifiziert, welche auch die photochemischen Eigenschaften der Emitter bestimmt. Dies wurde durch quantenchemische Rechnungen belegt. Ein Kernergebnis ist die Verknüpfung der Photostabilität konjugierter Polymere mit ihrer Konformation. Eine nanoskalige Manipulation der Konformation konjugierter Polymere birgt damit ein großes Potential für die Optimierung optoelektronischer Bauelemente auf der Basis von konjugierten Polymeren. Der starke

Einfluss einzelner photooxidativer Defekte auf die Emission der konjugierten Polymere wurde nachgewiesen. Es wurde gezeigt, wie die Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere zu hohen Anregungsdichten und einer nichtlinearen optischen Antwort führen. Der Transferprozess zu den Farbstoffakzeptoren kann auch bei minimalem spektralen Überlapp stattfinden und ist nicht im Rahmen des Förstermodells des Energietransfers zu beschreiben. Die Transfereffizienz schwankt von Kette zu Kette und fluktuiert zeitlich. Diese Erkenntnisse sind für das Aufstellen mikroskopischer Modelle des Energietransfers zentral, da bisherige Modelle mit Daten des Ensembles parametrisiert werden, und die beobachteten Phänomene nicht reproduzieren können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kontrolle von Energietransferprozessen in hybriden und π -konjugierten Systemen demonstriert. Ein hybrider Komplex aus kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen und organischen Farbstoffmolekülen eröffnete eine neuartige funktionale Eigenschaft: die elektrische Kontrolle des Energietransfers. Es wurde gezeigt, dass die Effizienz des Energietransfers in π -konjugierten Polymeren durch die energetische Unordnung der Chromophorübergangsenergien limitiert ist. Diese Unordnung resultiert zu einem großen Teil aus der Konformation der Polymerketten. Der Einfluss der Konformation auf die Photostabilität konjugierter Polymere wurde aufgezeigt. Es kamen Methoden der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie zum Einsatz, die einen Einblick in die Unordnungsphänomene des Anregungsports erlauben, welche im Ensemble verborgen bleiben. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sollen im Folgenden zusammen mit einem Ausblick kurz dargestellt werden.

Der Energietransfer von stäbchenförmigen kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen zu einzelnen organischen Farbstoffmolekülen wurde nachgewiesen. Hierbei dienten die Nanokristalle aufgrund ihres großen Absorptionsquerschnitts als eine Art Antennen für die optische Anregung. Dies ermöglichte eine effiziente Anregung einzelner Farbstoffmoleküle in einem dichten Farbstoffensemble. So fungieren die Nanokristalle analog zur Photosynthese als Lichtsammler, wodurch der effektive Absorptionsquerschnitt des Farbstoffs um einen Faktor 50 erhöht wird. Der Energietransfer von den Nanokristallen zum Farbstoff wurde auf der Ebene einzelner Moleküle zeitlich aufgelöst. Es wurde eine große räumliche und zeitliche Streuung der Energietransfereffizienz von den Nanokristallen zum Farbstoff aufgezeigt. Diese resultiert einerseits aus den unterschiedlichen geometrischen Verhältnissen der Donator-Akzeptor-Paare, aber auch aus dem fluktuierenden spektralen Überlapp der Emission einzelner Nanokristalle mit der Absorption der Farbstoffmoleküle. Solche Fluktuationen lassen sich auf statistische Veränderung in der unmittelbaren Umgebung der Nanokristalle bzw. der Farbstoffmoleküle zurückführen. Diese Unordnungsphänomene erlauben einen tieferen Einblick in die mikroskopischen Mechanismen des Energietransfers, welche im Ensemble verborgen bleiben. Dennoch bestimmen sie die Effizienz des Energietransfers umfassend. Aufgrund des ausgeprägten quantenbeschränkten Starkeffekts der elongierten Nanokristalle ist eine elektrische Manipulation des spektralen Überlapps zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption möglich. Dies resultiert in einer elektrischen

Kontrolle des Energietransfers und damit der Emission eines einzelnen Moleküls. Zahlreiche quantenoptische Studien konnten die nicht-klassische, anti-korrelierte Photonenemission einzelner Moleküle aufzeigen. Durch die elektrische Kontrolle der Emission eines einzelnen Moleküls könnten somit einzelne Photonen auf Bestellung geliefert werden.

Das funktionale Nanokristall-Farbstoff-Paar ermöglicht infolge des feldabhängigen Umschaltens der Emission vom Nanokristall zum Farbstoff eine effektive Vergrößerung des Starkeffekts. So beträgt der elektrisch realisierbare Unterschied der Emissionswellenlängen von Nanokristall und Farbstoff rund 70 nm. Zudem ändert sich abhängig von der Ausrichtung des Nanokristalls und des Farbstoffmoleküls die Emissionspolarisation. Dies erlaubt den Einsatz der hybriden Paare als elektrooptische Bauelemente auf der Ebene einzelner Moleküle. Die Komplexe stellen zudem hochempfindliche Sensoren für elektrische Felder auf der Nanometerskala dar. Dies macht ihren Einsatz als Sonden für elektrische Felder in optoelektronischen Bauelementen wie organischen Leuchtdioden oder biologischen Zellmembranen denkbar. Da die dort auftretenden elektrischen Felder den experimentell verwendeten Feldern entsprechen, erscheinen solche Anwendungen machbar.

Mittels DNA-Brücken wurden die halbleitenden Nanokristalle mit einzelnen Farbstoffmolekülen konjugiert. Diese funktionalen Einheiten erlaubten, den Einfluss der Temperatur auf den Energietransfer zu studieren: Mit abnehmender Temperatur nehmen die individuellen Linienbreiten der Nanokristallemission bzw. der Farbstoffabsorption ab. Somit reduziert sich der spektrale Überlapp auf der Ebene einzelner Emittier, und die Effizienz des Energietransfers nimmt ab: Der Anregungstransport ist linienbreitenbegrenzt, und die auch bei Raumtemperatur vorhandene energetische Unordnung bzw. inhomogene Verbreiterung des Ensembles reduziert die Effizienz des Energietransfers. Damit ist der Energietransfer in energetisch ungeordneten Systemen ineffizient, auch wenn im Ensemble ein spektraler Überlapp zwischen Donator und Akzeptor vorhanden ist. Dies hat, wie auch die Fluktuationen in der Energietransfereffizienz individueller Donator-Akzeptor-Paare, erhebliche Implikationen für den Einsatz des Energietransfers als Längenmaßstab bei Untersuchungen von Proteinstrukturen.

Der intramolekulare Energietransfer in einzelnen π -konjugierten Polymerketten wurde untersucht. Hierbei wurde erstmalig der Energietransfer in einem definierten Donator-Akzeptor-Copolymer auf der Ebene einzelner Polymerketten spektral und zeitlich aufgelöst.

Weiterhin wurde der Energietransfer zu einzelnen oxidativen Defekten beschrieben. Dabei wurden zum ersten Mal anwendungsrelevante Polymere im tiefblauen Spektralbereich studiert, was eine hohe experimentelle Anforderung an die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie darstellt. Analog zum hybriden Nanokristall-Farbstoff-System stellte sich heraus, dass die Effizienz des Energietransfers stark von Kette zu Kette schwankt und zudem zeitlich fluktuiert. Als Ursache konnten die relativen Lagen der Übergangsenergien benachbarter Chromophore identifiziert werden. Nur wenn diese energetisch monoton abfallend vorliegen, sollte ein effizienter, unidirektionaler Energietransfer zu Farbstoffakzeptoren oder auch oxidativen Defekten möglich sein. Zudem variieren die Übergangsenergien der Chromophore zeitlich. Damit ändert sich der spektrale Überlapp benachbarter Chromophore, was direkt den Energietransfer beeinflusst. Weiter können reversible Defekte des Polymerrückgrats wie Ladungstransferzustände den Transfer von Anregungsenergie blockieren. Für kovalent gebundene Donator-Akzeptor-Komplexe wurde ein hocheffizienter Energietransfer selbst bei sehr geringem spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption nachgewiesen, der nicht mit der Förster-Theorie beschrieben werden kann. Diese Beobachtungen können zu einer Überprüfung und Verfeinerung der mikroskopischen Modelle des Energietransfers in konjugierten Polymeren beitragen. Weiter sind diese Erkenntnisse relevant für optoelektronische Bauelemente wie organische Leuchtdioden, in denen ein Energietransfer zu Gastmolekülen der zentrale Schlüsselprozess zum Einstellen der Emissionsfarbe des Emitters ist.

Es wurde gezeigt, dass die ausgeprägten Lichtsammeleigenschaften konjugierter Polymere zu einer Akkumulation von Anregungsenergie und nicht-linearen Exziton-Exziton-Wechselwirkungen führen.

Die beobachtete thermische Aktivierung des Energietransfers entlang des konjugierten Rückgrats lässt sich analog zum hybriden System durch einen linienbreitenbegrenzten Anregungstransport erklären. Der Energietransfer ist also auch in π -konjugierten Polymeren durch energetische Unordnung limitiert. Dies wurde mittels polarisationsaufgelöster Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie und einer Monte-Carlo-Simulation belegt. Die Konformation der Polymerketten wurde als Hauptursache der energetischen Unordnung identifiziert. So weisen sowohl die Ketten als auch die einzelnen Chromophore der Kette eine große Streuung in ihrer räumlichen Struktur auf. Der Einfluss von Torsionen und Biegungen einzelner Chromophore verschiedener Polymersysteme auf ihre photophysikalischen und

photochemischen Eigenschaften wurde erstmals experimentell demonstriert und mit quantenchemischen Rechnungen untermauert. Für flexible Polymere wie Poly(Phenyl-Vinyl) sind starke Verbiegungen und Torsionen des Polymerrückgrats möglich, ohne ihre Konjugation zu unterbrechen. Diese beeinflussen Emissionslinienbreite, Emissionswellenlänge und Photostabilität der individuellen Chromophore, und damit die Effizienz des Anregungstransports. Hierbei spielt die energetische Relaxation angeregter Chromophore, deren Ausmaß von der räumlichen Struktur der Chromophore abhängt, eine große Rolle. Der Zusammenhang einer Planarisierung des Polymerrückgrats mit der photochemischen Stabilität konjugierter Polymere wurde aufgezeigt. So dienen die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten konjugierten Systeme als Modellsystem für die Polymerphysik, die unterstreichen, wie die Morphologie die Photochemie kontrolliert. Es wird deutlich, dass die optoelektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere neben ihrem chemischen Aufbau ganz entscheidend auf ihre räumliche Struktur zurückzuführen sind. Eine nanoskalige Kontrolle der Morphologie konjugierter Polymere birgt daher großes Potential bei der Optimierung organischer Bauelemente.

Aufgrund des ausgeprägten Einflusses der Chromophorgeometrie auf seine Emissionseigenschaften bieten sich konjugierte Polymere oder Oligomere als Kraftsensoren auf der Nanometerskala an. Gleichzeitig dürfte eine gezielte Manipulation der Chromophor-Konformation *in situ*, zum Beispiel durch den piezoelektrischen Effekt, durch akustische Oberflächenwellen oder durch ein Rasterkraftmikroskop, detaillierte Information zur Struktur-Eigenschafts-Relation konjugierter Polymere liefern. Dieses Wissen wiederum kann bei der Optimierung der Morphologie organischer Bauelemente sowie der quantenchemischen Modellierung der elektronischen und optischen Eigenschaften konjugierter Polymere hilfreich sein.

Die Arbeit zeigt Unordnungsphänomene des Energietransfers in hybriden und π -konjugierten Systemen auf. Die Kenntnis dieser Phänomene erlaubt eine gezielte Kontrolle des Energietransfers. Dies öffnet eine Vielzahl von Anwendungsperspektiven nanomolekularer Systeme in der Optoelektronik und den Nanowissenschaften.

7 Literaturverzeichnis

1. Müller, J. Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen. *Dissertation (Ludwig-Maximilians Universität München)* (2005).
2. Setayesh, S., Marsitzky, D. & Müllen, K. Bridging the Gap between Polyfluorene and Ladder-Poly-p-phenylene: Synthesis and Characterization of Poly-2,8-indenofluorene. *Macromolecules* **33**, 2016-2020 (2000).
3. Haken, H. & Wolf, H. C. Molekülphysik und Quantenchemie. *Springer, Berlin* (1994).
4. Sims, M., Bradley, D. D. C., Ariu, M., Koeberg, M., Asimakis, A., Grell, M. & Lidzey, D. G. Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 765-781 (2004).
5. Müller, J., Lupton, J. M., Lagoudakis, P. G., Schindler, F., Koeppe, R., Rogach, A. L. & Feldmann, J. Wave Function Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement. *Nano Lett.* **5**, 2044-2049 (2005).
6. Talapin, D., Koeppe, R., Götzinger, S., Kornowski, A., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Benson, O., Feldmann, J. & Weller, H. Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality. *Nano Lett.* **3**, 1677-1681 (2003).
7. Kühlbrandt, W. Many wheels make light work. *Nature* **374**, 497 (1995).
8. Scholes, G. D. & Fleming, G. R. On the Mechanism of Light Harvesting in Photosynthetic Purple Bacteria: B800 to B850 Energy Transfer. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1854-1868 (2000).
9. Fleming, G. R. & Scholes, G. D. Quantum Mechanics for plants. *Nature* **431**, 256-257 (2004).
10. Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. *New York, London: Kluwer Academic/Plenum Publisher* (1999).
11. Moerner, W. E. A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry, and biophysics. *J. Phys. Chem. B* **106**, 910-927 (2002).
12. Stryer, L. & Haugland, R. P. Energy Transfer: A Spectroscopic Ruler. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 719-726 (1967).
13. Stryer, L. Fluorescence Energy-Transfer As A Spectroscopic Ruler. *Ann. Rev. Biochem.* **47**, 819-846 (1978).
14. Selvin, P. R. The renaissance of fluorescence resonance energy transfer. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **7**, 730-734 (2000).
15. Medintz, I. L., Clapp, A. R., Mattoussi, H., Goldmann, E. R., Fisher, B. & Mauro, J. M. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors. *Nat. Mater* **2**, 630-638 (2003).
16. Medintz, I. L., Konnert, J. H., Clapp, A. R., Stanish, I., Twigg, M. E., Mattoussi, H., Mauro, J. M. & Deschamps, J. R. A fluorescence resonance energy transfer-derived structure of a quantum dot-protein bioconjugate nanoassembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 9612-9617 (2004).
17. Sapsford, K. E., Berti, L. & Medintz, I. L. Materials for Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis: Beyond Traditional Donor-Acceptor Combinations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4562-4588 (2006).
18. Chen, L., McBranch, D. W., Wang, H., Helgeson, R., Wudl, F. & Whitten, D. G. Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence

- quenching in a conjugated polymer. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 12287-12292 (1999).
19. Goldmann, E. R., Medintz, I. L., Wihltley, J. L., Hayhurst, A., Clapp, A. R., Uyeda, H. T., Deschamps, J. R., Lassman, M. E. & Mattoussi, H. A hybrid quantum dot-antibody fragment fluorescence resonance energy transfer-based TNT sensor. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6744-6751 (2005).
 20. Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Bredas, J. L., Lögdlund, M. & Salaneck, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121-128 (1999).
 21. Grice, A. W., Bradley, D. D. C., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W. W. & Woo, E. P. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 629-631 (1998).
 22. Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J. & Wu, W. Progress with Light-Emitting Polymers. *Adv. Mat.* **12**, 1737-1750 (2000).
 23. Neher, D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymer for Bright Blue Emission and Polyriized Electroluminescence. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1365-1385 (2001).
 24. Kraft, A., Grimsdale, A. C. & Holmes, A. B. Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 402-428 (1998).
 25. Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* **428**, 911-918 (2004).
 26. Greenham, N. C., Moratti, S. C., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. & Holmes, A. B. Efficient Light-Emitting-Diodes Based on Polymers with High Electron-Affinities. *Nature* **365**, 628-630 (1993).
 27. Berggren, M., Dodabalapur, A., Slusher, R. E. & Bao, Z. Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer. *Nature* **389**, 466-469 (1997).
 28. Granström, M., Petritsch, K., Arias, A. C., Lux, A., Andersson, M. R. & Friend, R. H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature* **395**, 257-260 (1998).
 29. Brabec, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **83**, 273-292 (2004).
 30. Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mat.* **11**, 15-26 (2001).
 31. Alivisatos, A. P., Barbara, P. F., Castleman, A. W., Chang, J., Dixon, D. A., Klein, M. L., McLendon, G. L., Miller, J. S., Ratner, M. A., Rossky, P. J., Stupp, S. I. & Thompson, M. E. From Molecules to Materials: Current Trends and Future Directions. *Adv. Mat.* **10**, 1297-1336 (1998).
 32. Alivisatos, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* **271**, 933-937 (1996).
 33. Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 13226-13239 (1996).
 34. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mat. Sci.* **30**, 545-610 (2000).
 35. Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. & Alivisatos, A. P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **404**, 59-61 (2000).
 36. Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. & Alivisatos, A. P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science* **281**, 2013-2016 (1998).
 37. Wuister, S. F., Swart, I., Van Driel, F., Hickey, S. G. & Mello Donega, C. Highly Luminescent Water-Soluble CdTe Quantum Dots. *Nano Lett.* **3** (2003).

38. Zhou, D., Piper, J. D., Abell, C., Klenerman, D., Kang, D.-J. & Ying, L. Fluorescence resonance energy transfer between a quantum dot donor and a dye acceptor attached to DNA. *Chem. Comm.*, 4807-4809 (2005).
39. Chan, W. C. W. & Nie, S. M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science* **281**, 2016-2018 (1998).
40. Potapova, I., Mruk, R., Hübner, C., Zentel, R., Basché, T. & Mews, A. CdSe/ZnS Nanocrystals with Dye-Functionalized Polymer Ligands Containing Many Anchor Groups. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2437 (2005).
41. Potapova, I., Mruk, R., Prehl, S., Zentel, R., Basché, T. & Mews, A. Semiconductor Nanocrystals with Multifunctional Polymer Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 320-321 (2003).
42. Mitchell, G. P., Mirkin, C. A. & Letsinger, R. L. Programmed Assembly of DNA Functionalized Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8122-8123 (1999).
43. Leatherdale, C. A., Woo, W. K., Mikulex, F. V. & Bawendi, M. G. On the absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619-7622 (2002).
44. Klostranec, J. M. & Chan, W. C. W. Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges. *Adv. Mat.* **18**, 1953-1964 (2006).
45. Michalet, X., Pinaud, F., Lacoste, T. D., Dahan, M., Bruchez, M. P., Alivisatos, A. P. & Weiss, S. Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling. *Single Molecules* **2**, 261-76 (2001).
46. Clapp, A. R., Mendintz, I. L., Mauro, J. M., Fisher, B. R., Bawendi, M. G. & Mattoussi, H. Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dot Donors and Dye-Labeled Protein Acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 301-310 (2004).
47. Hohng, S. & Ha, T. Single-Molecule Quantum-Dot Fluorescence Resonance Energy Transfer. *ChemPhysChem* **6**, 956-960 (2005).
48. Becker, K., Lupton, J. M. & Feldmann, J. Photosynthese in neuem Licht. *Physik in unserer Zeit* **1**, 7-8 (2007).
49. Becker, K., Lupton, J. M., Müller, J., Rogach, A. L., Talapin, D. V., Weller, H. & Feldmann, J. Electrical Control of Förster Energy Transfer. *Nat. Mat.* **5**, 777-781 (2006).
50. Soujon, D. Kontrolle der Fluoreszenzraten einzelner kolloidaler Nanostäbchen. *Diplomarbeit (Ludwig-Maximilians-Universität München)* (2007).
51. Soujon, D., Becker, K., Rogach, A. L., Feldmann, J., Weller, H., Talapin, D. V. & Lupton, J. M. Time resolved Förster energy transfer from individual semiconductor nanoantennae to single dye molecules. *J. Phys. Chem. C* **111**, 11511-11515 (2007).
52. Franzl, T., Klar, T. A., Schietinger, S., Rogach, A. L. & Feldmann, J. Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures. *Nano Lett.* **4**, 1599-1603 (2004).
53. Franzl, T., Koktysh, D. S., Klar, T. A., Rogach, A. L., Feldmann, J. & Gaponik, N. Fast Energy Transfer in Layer-by-Layer Assembled CdTe Nanocrystal Bilayers. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2904 (2004).
54. Crooker, S. A., Hollingsworth, J. A., Tretiak, S. & Klimov, V. I. Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186802 (2002).
55. Colvin, V. L., Schlamp, M. C. & Alivisatos, A. P. Light-Emitting-Diodes Made From Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *Nature* **370**, 354-357 (1994).
56. Klimov, V. I., Mikhailovsky, A. A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J. A., Leatherdale, C. A., Eisler, H.-J. & Bawendi, M. G. Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots. *Science* **290**, 314-317 (2000).

57. Gur, I., Fromer, N. A., Geier, M. L. & Alivisatos, A. P. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. *Science* **310**, 462-465 (2005).
58. Zochowski, M., Wachowiak, M., Falk, C. X., Cohen, L. B., Lam, Y.-W., Antic, S. & Zecevic, D. Imaging Membrane Potential With Voltage-Sensitive Dyes. *Biol. Bull.* **198**, 1-21 (2000).
59. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L. & Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539-541 (1990).
60. Stutzmann, N., Friend, R. H. & Sirringhaus, H. Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors. *Science* **299**, 1881-1884 (2003).
61. Chua, L.-L., Zaumseil, J., Chang, J.-F., Ou, E. C.-W., Ho, P. K.-H., Sirringhaus, H. & Friend, R. H. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* **434**, 194-199 (2005).
62. McQuade, D. T., Pullen, A. E. & Swager, T. M. Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chem. Rev.* **100**, 2537-2574 (2000).
63. Ego, C., Marsitzky, D., Becker, S., Zhang, J., Grimsdale, A., Müllen, K., MacKenzie, J. D., Silva, C. & Friend, R. H. Attaching Perylene Dyes to Polyfluorene: Three Simple, Efficient Methods for Facile Color Tuning of Light-Emitting Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 437-443 (2002).
64. Becker, K., Lupton, J. M., Feldmann, J., Setayesh, S., Grimsdale, A. C. & Müllen, K. Efficient Intramolecular Energy Transfer in Single Endcapped Conjugated Polymer Molecules in the Absence of Appreciable Spectral Overlap. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 680-681 (2006).
65. Buckley, A. R., Rahn, M. D., Hill, J., Cabanillas-Gonzalez, J., Fox, A. M. & Bradley, D. D. C. Energy transfer dynamics in polyfluorene-based polymer blends. *Chem. Phys. Lett.* **339**, 331-336 (2001).
66. Mukherjee, A. & Bagchi, B. Förster Energy Transfer in Thin Films of Conjugated Polymers and in Solution. *J. Chin. Chem. Soc.* **53**, 153-160 (2006).
67. Beljonne, D., Pourtois, G., Silva, C., Hennebicq, E., Herz, L. M., Friend, R. H., Scholes, G. D., Setayesh, S., Müllen, K. & Bredas, J. L. Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 10982-10987 (2002).
68. Becker, K. & Lupton, J. M. Efficient Light Harvesting in Dye-Endcapped Conjugated Polymers Probed by Single Molecule Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6468-6479 (2006).
69. Becker, K., Lupton, J. M., Feldmann, J., Nehls, B. S., Galbrecht, F., Gao, D. Q. & Scherf, U. On-Chain Fluorenone Defect Emission from Single Polyfluorene Molecules in the Absence of Intermolecular Interaction. *Adv. Funct. Mat.* **16**, 364-370 (2006).
70. Becker, S., Ego, C., Grimsdale, A., List, E. J. W., Marsitzky, D., Pogantsch, A., Setayesh, S., Leising, G. & Müllen, K. Optimisation of polyfluorenes for light emitting applications. *Synthetic Met.* **125**, 73-80 (2002).
71. Virgili, T., Lidzey, D. G. & Bradley, D. D. C. Efficient Energy Transfer from Blue to Red in Tetraphenylporphyrin-Doped Poly(9,9-dioctylfluorene) Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **12**, 58-62 (2000).
72. Tasch, S., Brandstätter, C., Meghdadi, F., Leising, G., Froyer, G. & Athouel, L. Red-green-blue light emission from a thin film electroluminescence device based on parahexaphenyl. *Adv. Mater.* **9**, 33-36 (1997).
73. Tasch, S., List, E. J. W., Ekström, O., Graupner, W., Leising, G., Schlichting, P., Rohr, U., Geerts, Y., Scherf, U. & Müllen, K. Efficient white light-emitting diodes

- realized with new processable blends of conjugated polymers. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2883-2885 (1997).
74. Tasch, S., List, E. J. W., Hochfilzer, C., Leising, G., Schlichting, P., Rohr, U., Geerts, Y., Scherf, U. & Müllen, K. Efficient red- and orange-light-emitting diodes realized by excitation energy transfer from blue-light-emitting conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **56**, 4479-4483 (1997).
75. Cerullo, G., Nisoli, M., Stagira, S., De Silvestri, S., Lanzani, G., Graupner, W., List, E. J. W. & Leising, G. Ultrafast energy-transfer dynamics in a blend of electroluminescent conjugated polymers. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 561-566 (1998).
76. List, E. J. W., Creely, C., Leising, G., Schulte, N., Schlüter, A. D., Scherf, U., Müllen, K. & Graupner, W. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. *Chem. Phys. Lett.* **325**, 132-138 (2000).
77. Wiesenhofer, H., Zojer, E., List, E. J. W., Scherf, U., Brédas, J.-L. & Beljonne, D. Molecular Origin of the Temperature-Dependent Energy Migration in a Rigid-Rod Ladder-Phenylene Molecular Host. *Adv. Mat.* **18**, 310-314 (2006).
78. Gupta, R., Stevenson, M., McGehee, M. D., Dogariu, A., Srdanov, V., Park, J. Y. & Heeger, A. J. Förster Transfer Based Amplified Spontaneous Emission in Conjugated Polymer Blends. *Synthetic Met.* **102**, 875-876 (1999).
79. Lemmer, U., Ochse, A., Deussen, M., Mahrt, R. F., Göbel, E. O., Bässler, H., Bolivar, P. H., Wegmann, G. & Kurz, H. Energy transfer in molecularly doped conjugated polymers. *Synthetic Met.* **78**, 289-293 (1996).
80. Lee, J.-I., Kang, I.-N., Hwang, D.-H. & Shim, H.-K. Energy Transfer in a Blend of Electroluminescent Conjugated Polymers. *Chem. Mater.* **8**, 1925 (1996).
81. Lee, P. I., Hsu, S. L. C. & Lee, R. F. White-light-emitting diodes from single polymer systems based on polyfluorene copolymers end-capped with a dye. *Polymer* **48**, 110-115 (2007).
82. Kersting, R., Lemmer, U., Mahrt, R. F., Leo, K., Kurz, H., Bässler, H. & Göbel, E. O. Femtosecond Energy Relaxation in Pi-Conjugated Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3820-3823 (1993).
83. Wang, H.-L., McBranch, D. W., Klimov, V. I., Helgeson, R. & Wudl, F. Controlled unidirectional energy transfer in luminescent self-assembled conjugated polymer superlattices. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 173-180 (1999).
84. McGehee, M. D., Bergstedt, T., Zhang, C., Saab, A. P., O'Regan, M. B., Bazan, G. C., Srdanov, V. I. & Heeger, A. J. Narrow Bandwidth Luminescence from Blends with Energy Transfer from Semiconducting Conjugated Polymers to Europium Complexes. *Adv. Mater.* **11**, 1349-1354 (1999).
85. List, E. J. W., Guentner, R., de Freitas, P. S. & Scherf, U. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. *Adv. Mater.* **14**, 374-378 (2002).
86. List, E. J. W. & Leising, G. Excitation energy migration assisted processes in conjugated polymers. *Synthetic Met.* **141**, 211-218 (2004).
87. List, E. J. W. Charged defects in highly emissive organic wide-band-gap semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2083-2085 (2000).
88. Lupton, J. M., Craig, M. R. & Meijer, E. W. On-chain defect emission in electroluminescent polyfluorenes. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4489-91 (2002).
89. Scherf, U. & List, E. J. W. Semiconducting polyfluorenes - Towards reliable structure-property relationships. *Adv. Mater.* **14**, 477-487 (2002).
90. VandenBout, D. A., Yip, W. T., Hu, D. H., Fu, D. K., Swager, T. M. & Barbara, P. F. Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules. *Science* **277**, 1074-1077 (1997).

91. Hofkens, J., Maus, M., Gensch, T., Vosch, T., Cotlet, M., Köhn, F., Herrmann, A., Müllen, K. & De Schryver, F. Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single-Molecule Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9278 -9288 (2000).
92. Ariu, M., Lidzey, D. G. & Bradley, D. D. C. Influence of film morphology on the vibrational spectra of dioctyl substituted polyfluorene (PFO). *Synthetic Met.* **111-112**, 607-610 (2000).
93. Cadby, A. J., Lane, P. A., Mellor, H., Martin, S. J., Grell, M., Giebeler, C. & Bradley, D. D. C. Film morphology and photophysics of polyfluorene. *Phys. Rev. B* **62**, 15604-15609 (2000).
94. Heun, S., Mahrt, R. F., Greiner, A., Lemmer, U., Bassler, H., Halliday, D. A., Bradley, D. D. C., Burn, P. L. & Holmes, A. B. Conformational Effects in Poly(P-Phenylene Vinylenes) Revealed by Low-Temperature Site-Selective Fluorescence. *Journal of Physics-Condensed Matter* **5**, 247-260 (1993).
95. Khan, A. L. T., Sreerunothai, P., Herz, L. M., Banach, M. J. & Köhler, A. Morphology-dependent energy transfer within polyfluorene thin films. *Phys. Rev. B* **69**, 085201 (2004).
96. Moons, E. Conjugated polymer blends: linking film morphology to performance of light emitting diodes and photodiodes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 12235-12260 (2002).
97. Nguyen, T. Q., Martini, I. B., Liu, J. & Schwartz, B. J. Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films. *J. Phys. Chem. B* **104**, 237-255 (2000).
98. Sartori, S. S., De Feyter, S., Hofkens, J., Van der Auweraer, M., De Schryver, F., Brunner, K. & Hofstraat, J. W. Host matrix dependence on the photophysical properties of individual conjugated polymer chains. *Macromolecules* **36**, 500-507 (2003).
99. Schwartz, B. J. Conjugated polymers as molecular materials : How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 141-172 (2003).
100. Marzin, J. Y., Gérard, J. M., Izrael, A., Barrier, D. & Bastard, G. Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716-719 (1994).
101. Efros, A. L. & Rosen, M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mat. Sci.* **30**, 475-521 (2000).
102. Peng, X., Wickham, J. & Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343-5344 (1998).
103. Kittel, C. Einführung in die Festkörperphysik. *Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München* (2005).
104. Mekis, I., Talapin, D. V., Kornowski, A., Haase, M. & Weller, H. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7454-7462 (2003).
105. Talapin, D. V., Rogach, A., L., Haase, M. & Weller, H. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution. *J. Phys. Chem. B* **105**, 12278-12285 (2001).
106. Willard, D. M., Carillo, L. L., Jung, J. & Van Orden, A. CdSe-ZnS Quantum Dots as Resonance Energy Transfer Donors in a Model Protein-Protein Binding Assay. *Nano Letters* **1**, 469-474 (2001).
107. Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F. & Bawendi, M. G. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots:

- Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463-9475 (1997).
108. Gaponenko, S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. *Cambridge: Cambridge University Press* (1998).
 109. Müller, J., Lupton, J. M., Rogach, A., Feldmann, J., Talapin, D. V. & Weller, H. Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167402 (2004).
 110. Moerner, W. E. Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity Molecule. *Science* **265**, 46-53 (1994).
 111. Müller, J., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Feldmann, J., Talapin, D. V. & Weller, H. Monitoring Surface Charge Movement in Single Elongated Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167402 (2004).
 112. Rothenberg, E., Kazes, M., Shaviv, E. & Banin, U. Electric Field Induced Switching of the Fluorescence of Single Semiconductor Quantum Rods. *Nano Lett.* **5**, 1581-1586 (2005).
 113. Empedocles, S. A. & Bawendi, M. G. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots. *Science* **278**, 2114-2117 (1997).
 114. Nirmal, M., Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D. & Brus, L. E. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* **383**, 802-804 (1996).
 115. Efros, A. L. & Rosen, M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110-1113 (1997).
 116. Empedocles, S. A., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873-3876 (1996).
 117. Koberling, F., Mews, A. & Basché, T. Single-dot spectroscopy of CdS nanocrystals and CdS/HgS heterostructures. *Phys. Rev. B* **60**, 1921-1927 (1999).
 118. Koberling, F., Kolb, U., Phillip, G., Potapova, I., Basché, T. & Mews, A. Fluorescence Anisotropy and Crystal Structure of Individual Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7463-7471 (2003).
 119. Koberling, F., Mews, A. & Basché, T. Oxygen-Induced Blinking of single CdSe Nanocrystals. *Adv. Mater.* **13**, 672-676 (2001).
 120. Tittel, J., Göhde, W., Koberling, F., Basché, T., Kornowski, A., Weller, H. & Eychmüller, A. Fluorescence Spectroscopy on Single CdS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3013-3016 (1997).
 121. Gómez, D. E., Califano, M. & Mulvaney, P. Optical properties of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4989-5011 (2006).
 122. Neuhauser, R. G., Shimizu, K. T., Woo, W. K., Empedocles, S. A. & Bawendi, M. G. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3301-3304 (2000).
 123. Kraus, R. M., Lagoudakis, P. G., Müller, J., Rogach, A. L., Lupton, J. M., Feldmann, J., Talapin, D. V. & Weller, H. Interplay between Auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **109**, 18214 (2005).
 124. Franz, W. Einfluss eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante. *Z. Naturforschung* **13a**, 484-489 (1958).
 125. Miller, D. A. B., Chemla, D. S., Damen, T. C., Gossard, A. C., Wiegmann, W., Wood, T. H. & Burrus, C. A. Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2173-2176 (1984).
 126. Kuo, Y. H., Lee, Y. K., Ge, Y., Ren, S., Roth, J. E., Kamins, T. I., Miller, D. A. B. & Harris, J. S. Strong quantum-confined Stark effect in germanium quantum-well structures on silicon. *Nature* **437**, 1334-1336 (2005).

127. Gierschner, J., Mach, H.-G., Lüer, L. & Oelkrug, D. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. *J. Chem. Phys.* **116**, 8596-8609 (2002).
128. Gierschner, J., Cornil, J. & Egelhaaf, H.-J. Optical Bandgaps of pi-Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Adv. Mat.* **19**, 1-20 (2007).
129. Bässler, H. & Schweitzer, B. Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. *Acc. Chem. Res.* **32**, 173-182 (1999).
130. Tretiak, S., Saxena, A., Martin, R. L. & Bishop, A. R. Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097402 (2002).
131. Brunner, K., Tortschanoff, A., Warmuth, C., Bässler, H. & Kauffmann, H. F. Site torsional motion and dispersive excitation hopping transfer in pi-conjugated polymers. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3781-3790 (2000).
132. Pope, M. & Swenberg, C. E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers (2nd Edition). *Oxford University Press: New York* (1999).
133. Moerner, W. E. & Orrit, M. Illuminating single molecules in condensed matter. *Science* **283**, 1670-1676 (1999).
134. Lupton, J. M., Pogantsch, A., Piok, T., List, E. J. W., Patil, S. & Scherf, U. Intrinsic room-temperature electrophosphorescence from a pi-conjugated polymer. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 167401 (2002).
135. Brédas, J.-L. Electronic Structure and optical properties of conducting and semiconducting conjugated oligomers and polymers: An overview of the quantum-mechanical approaches. *Synthetic Met.* **84**, 3-10 (1997).
136. Peierls, R. E. Quantum Theory of Solids. *Oxford University Press, UK* (1955).
137. Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R. & Su, W. P. Solitons in Conducting Polymers. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781-850 (1988).
138. Su, W. P., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. J. Solitons in Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698-1701 (1979).
139. Pariser, R. & Parr, R. G. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. *J. Chem. Phys.* **21**, 767-776 (1953).
140. Pople, J. A. Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375-1385 (1953).
141. Rohlfsing, M. & Louie, S. G. Optical excitations in conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1959-1962 (1999).
142. Barford, W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers. *Oxford Science Publications, Oxford, UK* (2005).
143. Hückel, E. *Zeitschrift für Physik* **70**, 204 (1931).
144. Zerner, M. Reviews in Computational Chemistry. Volume 2, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH, New York (1991).
145. Mukamel, S., Tretiak, S., Wagersreiter, T. & Chernyak, V. Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules. *Science* **277**, 781-787 (1997).
146. Franco, I. & Tretiak, S. Electron-Vibrational Dynamics of Photoexcited Polyfluorenes. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12130-12140 (2004).
147. Tretiak, S. & Mukamel, S. Density Matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules. *Chem. Rev.* **102**, 3171-3212 (2002).
148. Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F. & Stewart, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902-3909 (1985).

149. Dubin, F., Melet, R., Barisien, T., Grousson, R., Legrand, L., Schott, M. & Voliotis, V. Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire. *Nature Physics* **2**, 32-35 (2006).
150. Hu, D. H., Yu, J., Wong, K., Bagchi, B., Rossky, P. J. & Barbara, P. F. Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. *Nature* **405**, 1030-1033 (2000).
151. Huser, T., Yan, M. & Rothberg, L. J. Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 11187-11191 (2000).
152. Müller, J. G., Anni, M., Scherf, U., Lupton, J. M. & Feldmann, J. Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules. *Phys. Rev. B* **70**, 035205 (2004).
153. Müller, J. G., Lupton, J. M., Feldmann, J., Lemmer, U. & Scherf, U. Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1183-1185 (2004).
154. Grage, M. M. L., Wood, P. W., Ruseckas, A., Pullerits, T., Mitchell, W., Burn, P. L., Samuel, D. W. & Sundström, V. Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation. *J. Chem. Phys.* **118**, 7644-7650 (2002).
155. Yu, J., Hu, D. & Barbara, P. F. Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O₂ quenching. *Science* **289**, 1327-30 (2000).
156. Lupton, J. M. On-chain defect emission in conjugated polymers - Comment on 'Exciton dissociation dynamics in a conjugated polymer containing aggregate states' - A. Haugeneder, U. Lemmer, U. Scherf, Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 354. *Chem. Phys. Lett.* **365**, 366-368 (2002).
157. Schindler, F., Jacob, J., Grimsdale, A. C., Scherf, U., Müllen, K., Lupton, J. M. & Feldmann, J. Counting chromophores in conjugated polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1520-1525 (2005).
158. Hennebicq, E., Deleener, C., Brédas, J.-L., Scholes, G. D. & Beljonne, D. Chromophores in phenylenevinylene-based conjugated polymers: Role of conformational kinks and chemical defects. *J. Chem. Phys.* **125**, 054901 (2006).
159. Bäessler, H., Arkhipov, V. I., Emelianova, E. V., Gerhard, A., Hayer, A., Im, C. & Rissler, J. Excitons in pi-conjugated polymers. *Synthetic Met.* **135-136**, 377-382 (2003).
160. Klaerner, G. & Miller, R. D. Polyfluorene Derivates: Effective Conjugation Length from Well-Defined Oligomers. *Macromolecules* **31**, 2007-2009 (1998).
161. Grimme, J., Kreyenschmidt, M., Uckert, F., Müllen, K. & Scherf, U. Conjugation Length in Poly(Para-Phenylene)-Type Polymers. *Adv. Mater* **7**, 292-295 (1995).
162. Dubin, F., Berréhar, J., Grousson, R., Guillet, T., Lapersonne-Meyer, C., Schott, M. & Voliotis, V. Optical evidence of a purely one-dimensional exciton density of states in a single conjugated polymer chain. *Phys. Rev. B* **66**, 113202 (2002).
163. Becker, K. & Lupton, J. M. Dual species emission from single polyfluorene molecules: signatures of stress-induced planarization of single polymer chains. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7306-7307 (2005).
164. Müllen, K. & Wegner, G. Electronic Materials: The Oligomer Approach. *VCH Weinheim, Germany* (1998).
165. Müller, J. G., Lemmer, U., Raschke, G., Anni, M., Scherf, U., Lupton, J. M. & Feldmann, J. Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 267403 (2003).
166. Schindler, F., Lupton, J. M., Feldmann, J. & Scherf, U. A universal picture of chromophores in pi-conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 14695-14700 (2004).

167. Grell, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M. & Woo, E. P. A Glass-Forming Conjugated Main-Chain Liquid Crystal Polymer for Polarized Electroluminescence Application. *Adv. Mater.* **9**, 798-802 (1997).
168. Grell, M., Bradley, D. D. C., Long, X., Chamberlain, T., Inbasekaran, M., Woo, E. P. & Soliman, M. Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene). *Acta. Polym.* **49**, 439-444 (1998).
169. Grell, M., Bradley, D. D. C., Ungar, G., Hill, J. & Whitehead, K. S. Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules* **32**, 5810-5817 (1999).
170. Becker, K., Da Como, E., Feldmann, J., Scheliga, F., Thorn-Csányi, E. & Lupton, J. M. How chromophore shape controls photophysical function in phenylene-vinylenes. *Phys. Rev. Lett.* (submitted) (2007).
171. Schindler, F., Lupton, J. M., Müller, J., Feldmann, J. & Scherf, U. How single conjugated polymer molecules respond to electric fields. *Nat. Mat.* **5**, 141-146 (2006).
172. Moerner, W. E. Polymer luminescence - Those blinking single molecules. *Science* **277**, 1059-1060 (1997).
173. Müller, J. G. Exzitonentransfer und Dissoziationsdynamik in konjugierten Polymeren. *Dissertation (Ludwig-Maximilians Universität München)* (2003).
174. Schindler, F. Molekulare Optoelektronik mit einzelnen konjugierten Polymermolekülen. *Dissertation (Ludwig-Maximilians Universität München)* (2006).
175. Schindler, F. & Lupton, J. M. Single Chromophore Spectroscopy of MEH-PPV: Homing-In on the Elementary Emissive Species in Conjugated Polymers. *ChemPhysChem* **6**, 926-934 (2005).
176. De Schryver, F. C., Vosch, T., Cotlet, M., Van der Auweraer, M., Müllen, K. & Hofkens, J. Energy Dissipation in Multichromophoric Single Dendrimers. *Acc. Chem. Res.* **38**, 514-522 (2005).
177. Hernando, J., van der Schaaf, M., van Dijk, E., Sauer, M., Garcia-Parajo, M. F. & van Hulst, N. F. Excitonic behavior of rhodamine dimers: A single-molecule study. *J. Phys. Chem. A* **107**, 43-52 (2003).
178. Hoogenboom, J. P., Van Dijk, E. M. H. P., Hernando, J., van Hulst, N. F. & Garcia-Parajo, M. F. Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097401 (2005).
179. Basché, T., Moerner, W. E. & Orrit, M. Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy. *Wiley-VCH, Weinheim, Germany* (1997).
180. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948).
181. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **21** (1953).
182. Kloepper, J. A., Cohen, N. & Nadeau, J. L. FRET between CdSe Quantum Dots in Lipid Vesicles and Water- and Lipid-soluble Dyes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17042-17049 (2004).
183. Schmelz, O., Mews, A., Basché, T., Herrmann, A. & Müllen, K. Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophores. *Langmuir* **17**, 2861-2865 (2001).
184. Zhang, C.-Y., Yeh, H.-C., Kuroki, M. T. & Wang, T.-H. Single-quantum-dot-based DNA nanosensor. *Nat. Mater* **4**, 826-831 (2005).
185. Grage, M. M. L., Zaushitsyn, Y., Yartsev, A., Chachisvilis, M., Sundström, V. & Pullerits, T. Ultrafast excitation transfer and trapping in a thin polymer film. *Phys. Rev. B* **67**, 205207 (2003).

186. Herz, L. M. & Phillips, R. T. Effects of interchain interactions, polarization anisotropy, and photo-oxidation on the ultrafast photoluminescence decay from a polyfluorene. *Phys. Rev. B* **61**, 13691-13697 (2000).
187. Beljonne, D., Pourtois, G., Shuai, Z., Hennebicq, E., Scholes, G. D. & Bredas, J. L. Energy transfer in pi-conjugated polymers: Interchain vs. intrachain processes in polyindenofluorene. *Synthetic Met.* **137**, 1369-1371 (2003).
188. Herz, L. M., Silva, C., Grimsdale, A., Müllen, K. & Phillips, R. T. Time-dependent energy transfer rates in a conjugated polymer guest-host system. *Phys. Rev. B* **70**, 165207 (2004).
189. Webber, S. E. Photon-Harvesting Polymers. *Chem. Rev.* **90**, 1469-1482 (1990).
190. Calzaferri, G., Huber, S., Maas, H. & Minkowski, C. Host-guest antenna materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3732-3758 (2003).
191. Becker, K., Lagoudakis, P. G., Gaefke, G., Höger, S. & Lupton, J. M. Exciton Accumulation in pi-Conjugated Wires Encapsulated by Light-Harvesting Macrocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3450-3455 (2007).
192. Scholes, G. D. Long-range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57-87 (2003).
193. Singh, H. & Bagchi, B. Non-Förster distance and orientation dependence of energy transfer and applications of fluorescence resonance energy transfer to polymers and nanoparticles: How accurate is the spectroscopic ruler with $1/R^6$ rule? *Curr. Sci.* **89**, 1710-1719 (2005).
194. Hennebicq, E., Pourtois, G., Scholes, G. D., Herz, L. M., Russel, D. M., Silva, C., Setayesh, S., Grimsdale, A., Müllen, K., Brédas, J.-L. & Beljonne, D. Exciton Migration in Rigid-Rod Conjugated Polymers: An Improved Förster Model. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4744-4762 (2005).
195. Wong, K. F., Bagchi, B. & Rossky, P. J. Distance and Orientation Dependence of Excitation Transfer Rates in Conjugated Systems: Beyond the Förster Theory. *J. Phys. Chem. A* **108**, 5752-5763 (2004).
196. Sumi, H. Theory on Rates of Excitation-Energy Transfer between Molecular Aggregates through Distributed Transition Dipoles with Application to the Antenna System in Bacterial Photosynthesis. *J. Phys. Chem. B* **103**, 252-260 (1999).
197. Métivier, R., Kulzer, F., Weil, T., Müllen, K. & Basché, T. Energy Transfer Rates and Pathways of Single Donor Chromophores in a Multichromophoric Dendrimer Built around a Central Acceptor Core. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14364-14365 (2004).
198. Métivier, R., Nolde, F., Müllen, K. & Basché, T. Electronic Excitation Energy Transfer between Two Single Molecules Embedded in a Polymer Host. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 047802 (2007).
199. Lin, S. H., Xiao, W. Z. & Dietz, W. Generalized Förster-Dexter theory of photoinduced intramolecular energy transfer. *Phys. Rev. E* **47**, 3698-3706 (1993).
200. Speiser, S. Photophysics and Mechanisms of Intramolecular Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecular Systems: Solution and Supersonic Jet Studies. *Chem. Rev.* **96**, 1953-1976 (1996).
201. Scholes, G. D., Ghiggino, K. P., Oliver, A. M. & Paddon-Row, M. N. Through-Space and Through-Bond Effects on Exciton Interactions in Rigidly Linked Dinaphthyl Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993).
202. Closs, G. L., Piotrowiak, P., MacInnis, J. M. & Fleming, G. R. Determination of long-distance intramolecular triplet energy-transfer rates. Quantitative comparison with electron transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2652-2653 (1988).
203. Daniels, G. J. & Andrews, D. L. The electronic influence of a third body on resonance energy transfer. *J. Chem. Phys.* **116**, 6701-6712 (2002).
204. Schrödinger, E. Are there quantum jumps? *Brit. J. Philos.*, 233-242 (1952).

205. Binning, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
206. Binning, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57-61 (1982).
207. Moerner, W. E. & Kador, L. Optical-Detection and spectroscopy of Single Molecules in a Solid. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535-2538 (1989).
208. Tamarat, P., Maali, A., Lounis, B. & Orrit, M. Ten years of single-molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **104**, 1-16 (2000).
209. Moerner, W. E. & Basché, T. Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 457-476 (1993).
210. Jung, Y. J., Barkai, E. & Silbey, R. J. Current status of single-molecule spectroscopy: Theoretical aspects. *J. Chem. Phys.* **117**, 10980-10995 (2002).
211. Tinnefeld, P. & Sauer, M. Branching out of single-molecule fluorescence spectroscopy: Challenges for chemistry and influence of biology. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2642-2671 (2005).
212. Moerner, W. E. & Fromm, D. P. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3597-3619 (2003).
213. Christ, T., Kulzer, F., Weil, T., Müllen, K. & Basché, T. Frequency selective excitation of single chromophores within shape-persistent multichromophoric dendrimers. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 878-85 (2003).
214. White, J. D., Hsu, J. H., Fann, W. S., Yang, S.-C., Pern, G. Y. & Chen, S. A. Deduction of the conformation of short chain luminescent conjugated polymers from single molecule photophysics. *Chem. Phys. Lett.* **338**, 263-268 (2001).
215. Tamarat, P., Lounis, B., Bernard, J., Orrit, M., Kummer, S., Kettner, R., Mais, S. & Basché, T. Pump-Probe Experiments with a Single-Molecule - Ac-Stark Effect and Nonlinear-Optical Response. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1514-1517 (1995).
216. Orrit, M., Bernard, J., Zumbusch, A. & Personov, R. I. Stark effect on single molecules in a polymer matrix. *Chem. Phys. Lett.* **196**, 595-600 (1992).
217. Raschke, G. Entwicklung eines konfokalen Mikroskops zur Spektroskopie einzelner Makromoleküle. *Diplomarbeit (Ludwig-Maximilians-Universität München)* (2000).
218. Raschke, G. Entwicklung eines konfokalen Mikroskops zur Spektroskopie einzelner Makromoleküle. *Diplomarbeit (Ludwig-Maximilians Universität München)* (2000).
219. Basché, T., Kummer, S. & Bräuchle, C. Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. *Nature* **373**, 132-134 (1995).
220. Jäckel, F., De Feyter, S., Hofkens, J., Kohn, F., De Schryver, F. C., Ego, C., Grimsdale, A. & Müllen, K. Conformational characterization from modulated single molecule fluorescence intensity traces. *Chem. Phys. Lett.* **362**, 534-40 (2002).
221. Schlegel, G., Bohnenberger, J., Potapova, I. & Mews, A. Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137401 (2002).
222. Wahl, M. & Erdmann, R. Time-Correlated Single Photon Counting in Fluorescence Lifetime Analysis. *Photonik*, 1-2 (2000).
223. Fisher, B. R., Eisel, H. J., Stott, N. E. & Bawendi, M. G. Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior In Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 143-148 (2004).
224. O'Connor, D. V. & Phillips, D. Time-correlated single photon counting. *New York, Academic Press* (1984).
225. Herz, L. M., Silva, C., Friend, R. H., Phillips, R. T., Setayesh, S., Becker, S., Marsitzky, D. & Müllen, K. Effects of aggregation on the excitation transfer in perylene-end-capped polyindenofluorene studied by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Phys. Rev. B* **64**, 195203 (2001).
226. Alberts, B. Molecular biology of the cell. *Garland Science, New York* (2002).

227. Burda, C., Xiabo, C., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **105**, 1025-1102 (2005).
228. Stoneham, A. M. Shapes of Inhomogeneously Broadened Resonance Lines in Solids. *Rev. Mod. Phys.* **41**, 82-108 (1969).
229. Brackmann, U. Lambdachrome Laser Dyes, 3rd Edition. *Lambda Physik* (2000).
230. Wittwer, C. T., Herrmann, M. G., Moss, A. A. & P., R. R. Continuous fluorescence monitoring of rapid cycle DNA amplification. *BIOTECHNIQUES* **22**, 130 (1997).
231. Kenworthy, A. K. Imaging protein-protein interactions using fluorescence resonance energy transfer microscopy. *Methods* **24**, 289-296 (2001).
232. Bastiaens, P. I. H., Majoul, I. V., Verveer, P. J., Soling, H. D. & Jovin, T. M. Imaging the intracellular trafficking and state of the AB(5) quaternary structure of cholera toxin. *Embo. J.* **15**, 4246-4253 (1996).
233. Pientka, M., Dyakonov, V., Meissner, D., Rogach, A., Talapin, D., Weller, H., Lutsen, L. & Vanderzande, D. Photoinduced charge transfer in composites of conjugated polymers and semiconductor nanocrystals. *Nanotechnology* **15**, 163-170 (2004).
234. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III. *Springer, Berlin* (1979).
235. Friedrich, J. & Haarer, D. Photochemical Hole Burning - A Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses. *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 113-140 (1984).
236. Kiraz, A., Ehrl, M., Bräuchle, C. & Zumbusch, A. Low temperature single molecule spectroscopy using vibronic excitation and dispersed fluorescence detection. *J. Chem. Phys.* **118**, 10821-4 (2003).
237. Heilemann, M., Margeat, E., Kasper, R., Sauer, M. & Tinnefeld, P. Carbocyanine Dyes as Efficient Reversible Single-Molecule Optical Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3801-3806 (2005).
238. Tinnefeld, P., Buschmann, V., Weston, K. D. & Sauer, M. Direct observation of collective blinking and energy transfer in a bichromophoric system. *J. Phys. Chem. A* **107**, 323-327 (2003).
239. Ha, T., Enderle, T., Chemla, D. S., Selvin, P. R. & Weiss, S. Single molecule dynamics studied by polarization modulation. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3979-82 (1996).
240. Wu, P. & Brand, L. Resonance Energy Transfer: Methods and Applications. *Anal. Biochem.* **218**, 1-13 (1994).
241. Dosremedios, C. G. & Moens, P. D. J. Fluorescence Resonance Energy Transfer Is A Reliable Ruler For Measuring Structural Changes in Proteins - Dispelling The Problem Of The Unknown Orientation Factor. *J. Struct. Biol.* **115**, 175-185 (1995).
242. Irie, M., Fukaminato, T., Sasaki, T., Tamai, N. & Kawai, T. Organic chemistry: A digital fluorescent molecular photoswitch. *Nature* **420**, 759-760 (2002).
243. Hettich, C., Schmitt, T., Zitzmann, J., Kühn, S., Gerhardt, I. & Sandoghdar, V. Nanometer Resolution of coherent Optical Dipole Coupling of Two Individual Molecules. *Science* **298**, 385-389 (2002).
244. Brunel, C., Tamarat, P., Lounis, B., Woehl, J. C. & Orrit, M. Stark effect on single molecules of dibenzanthanthrene in a naphthalene crystal and in a n-hexadecane Shpol'skii matrix. *J. Phys. Chem. A* **103**, 2429-2434 (1999).
245. Mais, S. Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Farbstoffmoleküle im Festkörper zwischen 1,4 K und Raumtemperatur. *Dissertation (Ludwig-Maximilians Universität München) Prof. Bräuchle*, 207 (2003).
246. Hollars, C. W., Lane, S. M. & Huser, T. Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules. *Chem. Phys. Lett.* **370**, 393-398 (2003).

247. Basché, T., Moerner, W. E., Orrit, M. & Talon, H. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516-19 (1992).
248. Bouwmeester, D., Ekert, A. & Zeilinger, A. Physics of Quantum Information: Quantum Cryptography, Quantum Teleportation, Quantum Computation. *Springer, New York* (2000).
249. Knill, E., Laflamme, R. & Milburn, G. L. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature* **409** (2001).
250. Liu, S., Tok, J. B.-H., Locklin, J. & Bao, Z. Assembly and Alignment of Metallic Nanorods on Surfaces with Patterned Wettability. *Small* **2**, 1448-1453 (2006).
251. Bardeen, C. J., Cerullo, G. & Shank, C. V. Temperature-dependent electronic dephasing of molecules in polymers in the range 30 to 300 K. *Chem. Phys. Lett.* **280**, 127-133 (1997).
252. Orrit, M., Bernard, J. & Personov, R. I. High-resolution spectroscopy of organic molecules in solids: from fluorescence line narrowing and hole burning to single molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **97**, 10256-10268 (1993).
253. Pathak, S., Choi, S. K., Arnheim, N. & Thompson, M. E. Hydroxylated quantum dots as luminescent probes for in situ hybridization. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4103-4104 (2001).
254. Kim, S. & Bawendi, M. G. Oligomeric Ligands for Luminescent and Stable Nanocrystal Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14652-14653 (2003).
255. Yu, W. W., Chang, E., Drezek, R. & Colvin, V. L. Water-soluble quantum dots for biomedical applications. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **348**, 781-786 (2006).
256. Dulkeith, E., Ringler, M., Klar, T. A., Feldmann, J., Javier, A. M. & Parak, W. J. Gold nanoparticles quench fluorescence by phase induced radiative rate suppression. *Nano Lett.* **5** (2005).
257. Porath, D., Bezryadin, A., De Vries, S. & Dekker, C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature* **403**, 635-638 (2000).
258. Grachev, A. V., Ponomarev, A. N. & Yuzhakov, V. I. Spectral and luminescence manifestations of intermolecular interactions of dyes in polymer matrices (review). *J. Appl. Spec.* **54**, 254-266 (1991).
259. Lin, V. S. Y., Dimagno, S. G. & Therien, M. J. Highly conjugated, acetylenyl bridged porphyrins: new models for light-harvesting antenna systems. *Science* **264**, 1105-1111 (1994).
260. Heilemann, M., Tinnefeld, P., Mosteiro, G. S., Parajo, M. G., van Hulst, N. F. & Sauer, M. Multistep energy transfer in single molecular photonic wires. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6514-6515 (2004).
261. Hofmann, C., Ketelaars, M., Matsushita, M., Michel, H., Aartsma, T. J. & Köhler, J. Single-molecule study of the electronic couplings in a circular array of molecules: Light-harvesting-2 complex from Rhodospirillum molischianum. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 013004 (2003).
262. Sirringhaus, H., Wilson, R. J., Friend, R. H., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E. P., Grell, M. & Bradley, D. D. C. Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 406-408 (2000).
263. Reische, H. & Scherf, U. PIF - Novel Conjugated Polyhydrocarbon Polymers. *Synthetic Metals* **101**, 128-129 (1999).
264. Hecht, S. & Fréchet, J. M. J. Dendritic encapsulation of function: Applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 74-91 (2001).

265. Lippitz, M., Kulzer, F. & Orrit, M. Statistical Evaluation of Single Nano-Object Fluorescence. *ChemPhysChem* **6**, 770-789 (2005).
266. Muls, B., Uji-I, H., Melnikov, S., Moussa, A., Verheijen, W., Soumillion, J.-P., Josemon, J., Müllen, K. & Hofkens, J. Direct Measurement of the End-to-End Distance of Individual Polyfluorene Polymer Chains. *ChemPhysChem* **6**, 2286-2294 (2005).
267. Hu, D. H., Yu, J., Padmanaban, G., Ramakrishnan, S. & Barbara, P. F. Spatial confinement of exciton transfer and the role of conformational order in organic nanoparticles. *Nano Lett.* **2**, 1121-1124 (2002).
268. Cotlet, M., Masuo, S., Lor, M., Fron, E., Van der Auweraer, M., Müllen, K., Hofkens, J. & De Schryver, F. Probing the influence O-2 on photoinduced reversible electron transfer in perylenediimide-triphenylamine-based dendrimers by single-molecule spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6116-6120 (2004).
269. Cotlet, M., Gronheid, R., Habuchi, S., Stefan, A., Barbafina, A., Müllen, K., Hofkens, J. & De Schryver, F. Intra-Molecular Directional Förster Resonance Energy Transfer at the Single-Molecule Level in a Dendritic System. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13609-13617 (2003).
270. Hernando, J., de Witte, P. A. J., van Dijk, E., Korterik, J., Nolte, R. J. M., Rowan, A. E., Garcia-Parajo, M. F. & van Hulst, N. F. Investigations of Perylene photonic Wires by Combined Single-Molecule Fluorescence and Atomic Force Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4045-4049 (2004).
271. Wagner, R. W. & Lindsey, J. S. A Molecular Photonic Wire. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9759-9760 (1994).
272. Wang, C. F., White, J. D., Lim, T. L., Hsu, J. H., Yang, S. C., Fann, W. S., Peng, K. Y. & Chen, S. A. Illumination of exciton migration in rodlike luminescent conjugated polymers by single-molecule spectroscopy. *Phys. Rev. B* **67**, art. no.-035202 (2003).
273. Hofmann, C., Aartsma, T. J., Michel, H. & Köhler, J. Spectral dynamics in the B800 band of LH2 from Rhodospirillum rubrum: a single-molecule study. *New Journal of Physics* **6** (2004).
274. Basché, T. Single molecule spectroscopy: Methodological developments and experiments at low temperature. *Single Molecules* **2**, 237-240 (2001).
275. Ranasinghe, M. I., Wang, Y. & Goodson III, T. Excitation Energy Transfer in Branched Dendritic Macromolecules at Low (4 K) Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5258-5259 (2003).
276. Varnavski, O. P., Ostrowski, J. C., Sukhomlinova, L., Twieg, R. J., Bazan, G. C. & Goodson III, T. Coherent Effects in Energy Transport in Model Dendritic Structures Investigated by Ultrafast Fluorescence Anisotropy Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1736-1743 (2002).
277. Varnavski, O., Samuel, D. W., Palsson, L.-O., Beavington, R., Burn, P. L. & Goodson III, T. Investigations of excitation energy transfer and intramolecular interactions in a nitrogen corded distyrylbenzene dendrimer system. *J. Chem. Phys.* **116**, 8893-8903 (2002).
278. Varnavski, O., Menkir, G., Goodson III, T., Burn, P. L., Samuel, I. D. W., Lupton, J. M. & Beavington, R. Ultrafast polarized fluorescence dynamics in an organic dendrimer. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1120-1122 (2000).
279. Markvart, T. & Greef, R. Polaron-exciton model of resonance energy transfer. *J. Chem. Phys.* **121**, 6401-6405 (2004).
280. Wohlgenannt, M., Jiang, X. M. & Vardeny, Z. V. Confined and delocalized polarons in pi-conjugated oligomers and polymers: A study of the effective conjugation length. *Phys. Rev. B* **69**, 241204 (2004).

281. Nguyen, T. Q., Wu, J. J., Doan, V., Schwartz, B. J. & Tolbert, S. H. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science* **288**, 652-656 (2000).
282. Nguyen, T. Q., Wu, J., Tolbert, S. H. & Schwartz, B. J. Control of Energy Transport in Conjugated Polymers Using an Ordered Mesoporous Silica Matrix. *Adv. Mater.* **13**, 609-611 (2001).
283. Grey, J. K., Kim, D. Y., Young, J. L., Gutierrez, J. J., Luong, N., Ferraris, J. P. & Barbara, P. F. Single-molecule studies of electronic energy transfer in a diblock conjugated polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6207-6210 (2005).
284. Scholes, G. D. & Rumbles, G. Excitons in nanoscale systems. *Nat. Mater* **5**, 683-696 (2006).
285. Kim, J. & Swager, T. M. Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers. *Nature* **411**, 1030-1034 (2001).
286. Rossi, G., Chance, R. R. & Silbey, R. Conformational Disorder in Conjugated Polymers. *J. Chem. Phys.* **90**, 7594-7601 (1989).
287. Westenhoff, S., Beenken, W. J. D., Yartsev, A. & Greenham, N. C. Conformational disorder of conjugated polymers. *J. Chem. Phys.* **125**, 154903 (2006).
288. Winokur, M. J., Slinker, J. & Huber, D. L. Structure, photophysics and the order-disorder transition to the β phase in poly(9,9-(di-n,n-octyl)fluorene). *Phys. Rev. B* **67**, 184106 (2003).
289. Summers, M. A., Kemper, P. R., Bushnell, J. E., Robinson, M. R., Bazan, G. C., Bowers, M. T. & Buratto, S. K. Conformation and Luminescence of Isolated Molecular Semiconductor Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5199-5203 (2003).
290. Beenken, W. J. D. & Pullerits, T. Spectroscopic units in conjugated polymers: A quantum chemically founded concept? *J. Phys. Chem. B* **108**, 6164-6169 (2004).
291. Schott, M. The colors of polydiacetylenes: a commentary. *J. Phys. Chem. B* **110**, 15864-15868 (2006).
292. Fahlmann, M., Lögdlund, M., Stafström, S., Salaneck, W. R., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B., Kaeriyama, K., Sonoda, Y., Lhost, O., Meyers, F. & Brédas, J.-L. Experimental and Theoretical Studies of the Electronic Structure of Poly(p-phenylenevinylene) and Some Ring-Substituted Derivatives. *Macromolecules* **28**, 1959-1965 (1995).
293. Hagler, T. W., Pakbaz, K., Voss, K. F. & Heeger, A. J. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Phys. Rev. B* **44**, 8652-8666 (1991).
294. Guillet, T., Berréhar, J., Grousson, R., Kovensky, J., Lapersonne-Meyer, C., Schott, M. & Voliotis, V. Emission of a Single Conjugated Polymer Chain Isolated in Its Crystal Monomer Matrix. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087401 (2001).
295. Summers, M. A., Bazan, G. C. & Buratto, S. K. Matrix-Induced Intensity fluctuations in the Fluorescence from Single Oligo(phenylenevinylene) Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16202-16206 (2005).
296. Christ, T., Kulzer, F., Bordat, P. & Basché, T. Watching the photo-oxidation of a single aromatic hydrocarbon molecule. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4192-4195 (2001).
297. Feist, F. A., Tommaseo, G. & Basché, T. Observation of Very Narrow Linewidths in the Fluorescence Excitation Spectra of Single Conjugated Polymer Chains at 1.2 K. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 208301 (2007).
298. Zojer, E., Pogantsch, A., Hennebicq, E., Beljonne, D., Brédas, J.-L., de Freitas, P. S. & Scherf, U. Green emission from poly(fluorene)s: The role of oxidation. *J. Chem. Phys.* **117**, 6794-6802 (2002).

-
299. Bliznyuk, V. N., Carter, S. A., Scott, J. C., Klärner, G., Miller, R. D. & Miller, D. C. Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices. *Macromolecules* **32**, 361-369 (1999).
300. Yang, X. H., Neher, D., Spitz, C., Zojer, E., Brédas, J.-L., Güntner, R. & Scherf, U. On the polarization of the green emission of polyfluorenes. *J. Chem. Phys.* **119**, 6832-6839 (2003).
301. Kulkarni, A. P., Kong, X. & Jenekhe, S. A. Fluorenone-Containing Polyfluorenes and Oligofluorenes: Photophysics, Origin of the Green Emission and Efficient Green Electroluminescence. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8689-8701 (2004).
302. Setayesh, S., Grimsdale, A. C., Weil, T., Enkelmann, V., Müllen, K., Meghdadi, F., List, E. J. W. & Leising, G. Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 946-953 (2001).
303. Conwell, E. M. Excimer in poly(phenylene vinylene) and its derivatives. *Synthetic Met.* **85**, 995-999 (1997).
304. Jenekhe, S. A. & Osaheni, J. A. Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers. *Science* **265**, 765-768 (1994).
305. Jacob, J., Zhang, J., Grimsdale, A., Müllen, K., Gaal, M. & List, E. J. W. Poly(tetraaryllindenofluorene)s: New Stable Blue-Emitting Polymers. *Macromolecules* **36**, 8240-8245 (2003).
306. Li, J. Y., Ziegler, A. & Wegner, G. Substituent Effect To Prevent Autoxidation and Improve Spectral Stability in Blue Light-Emitting Polyfluorenes. *Chem. - A Europ. J.* **11**, 4450-4457 (2005).
307. Pogantsch, A., Wenzl, F. P., Scherf, U., Grimsdale, A. C., Müllen, K. & List, E. J. W. Long lived photoexcitation dynamics in a dendronically substituted poly(fluorene). *J. Chem. Phys.* **119**, 6904-6910 (2003).
308. Denton, G. J., Tessler, N., Harrison, N. T. & Friend, R. H. Factors Influencing Stimulated Emission from Poly(p-phenylenevinylene). *Phys. Rev. Lett.* **78**, 733-736 (1997).
309. Hübner, C. G., Zumofen, G., Renn, A., Herrmann, A., Müllen, K. & Basché, T. Photon antibunching and collective effects in the fluorescence of single bichromophoric molecules. *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003).
310. Hofkens, J., Cotlet, M., Vosch, T., Tinnefeld, P., Weston, K. D., Ego, C., Grimsdale, A., Müllen, K., Beljonne, D., Bredas, J. L., Jördens, S., Schweitzer, G., Sauer, M. & De Schryver, F. Revealing competitive Forster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100**, 13146-13151 (2003).
311. Xu, Q.-H., Wang, S., Korystov, D., Mikhailovsky, A., Bazan, G. C., Moses, D. & Heeger, A. J. The fluorescence resonance energy transfer (FRET) gate: A time-resolved study. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 530-535 (2005).
312. Jiang, D.-L. & Aida, T. Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons. *Nature* **388**, 454-456 (1997).

8 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt. An dieser Stelle möchte ich all jenen herzlich danken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gebührt **Prof. Dr. Jochen Feldmann** für seine Unterstützung, die ich von ihm in jeder Hinsicht bekommen habe. Mit seinem zielsicheren Blick für die wesentliche Physik hat er die Arbeit stark bereichert. Er hat mir ermöglicht, meine Arbeit unter hervorragenden experimentellen und wissenschaftlichen Rahmenbedingungen selbstständig durchführen zu können. Auch die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen internationalen Konferenzen hat zu meiner wissenschaftlichen Prägung beigetragen.

Ebenso gilt mein besonderer Dank **Prof. Dr. John Lupton**. Er war stets ein unerschöpflicher Quell an Ideen und Anregungen. Seine profunde Kenntnis der Literatur und sein untrügerisches Gespür für Publikationen haben sehr zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Vor allem wirkte aber seine mitreißende Begeisterung hoch motivierend.

Diese Arbeit wäre ohne externe Kollaborationen mit exzellenten Chemikern nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei **Prof. Dr. Horst Weller** und **Dr. Dmitri Talapin** für die hervorragenden halbleitenden Nanopartikel bedanken. Weiter danke ich **Prof. Dr. Sigurd Höger** und **Gerald Gaefke** für die Synthese von hochinteressanten polymerischen Lichtsammelkomplexen. Die wissenschaftlichen Gespräche im Rahmen unseres gemeinsamen VW-Projekts waren immer angenehm und bereichernd. **Prof. Dr. Ullrich Scherf** und seinen Mitarbeitern danke ich für die Synthese von Polyfluorenen. Letztlich danke ich **Prof. Dr. Klaus Müllen**, **Dr. Andrew Grimsdale** und **Dr. Sepas Setayesh** für die Bereitstellung der konjugierten Donator-Akzeptor-Polymere.

Ein herzlicher Dank geht an **Dr. Sergei Tretiak** für seine Einladung an das Los Alamos National Laboratory. Unter seiner exzellenten Anleitung hatte ich dort die Möglichkeit, die experimentellen Resultate dieser Arbeit durch quantenchemische Rechnungen zu bereichern.

Mein großer Dank geht an **Dr. Florian Schindler** und **Dr. Josef Müller**, die mir die Tricks der Einzelmolekülspektroskopie näher brachten und stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ohne den Extreme-Fun-Imager von **Dr. Josef Müller** zur Auswertung von Einzelmoleküldaten wäre die vorliegende Arbeit in diesem Umfang sicherlich nicht möglich gewesen.

Ein herzliches Dankeschön auch an meine Bürokollegen **Manfred Walter, Joachim Stehr, Dr. Enrico Da Como, Calin Hrelescu, Moritz Ringler, Stefan Rohrmoser, Sandra Brogl** und **Srujan Dondapati**, die mir die Zeit am Lehrstuhl sehr angenehm machten.

Ich danke allen **Postdoktoranden, Doktoranden, Diplomanden** und **Mitarbeitern** des Lehrstuhls für das offene und angenehme Arbeitsklima. Dieses half, auch mal Durststrecken zu überwinden und über den Tellerrand hinaus zu blicken. In diesem Rahmen danke ich auch **Daniel Soujon** für die angenehme Zusammenarbeit und sein Vertrauen, dass er mir im Rahmen seiner Diplomarbeit entgegenbrachte. Ein weiteres Dankeschön geht an **Christian Mauser** für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit. Auch dem Admin-Team (**Thomas Franzl, Andreas Biebersdorf, Gunnar Raschke, Joachim Stehr** und **Stephan Haneder**) sei herzlich gedankt.

Ein Dankeschön gebührt dem Sekretariat mit **Frau Adam** und **Frau Beier** für die Unterstützung in administrativen Angelegenheiten.

Weiterhin danke ich unseren Technikern **Werner Stadler, Christian Holopirek, Anna Helfrich, Franz Meier** und **Stefan Niedermaier** für ihre schnelle und kompetente Hilfe.

Des Weiteren möchte ich mich bei dem **Elitenetzwerk Bayern** für die Unterstützung im Rahmen des **internationalen Doktorandenkollegs Nanobiotechnologie** bedanken. Neben der exzellenten finanziellen Unterstützung hatte ich so die Möglichkeit, einen aktiven Erfahrungsaustausch in einem interdisziplinären Doktorandenkreis zu erfahren.

Ich möchte mich bei meiner Freundin **Petra Skrablin** bedanken, die immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir viel Verständnis entgegen brachte.

Abschließend möchte ich meinen Eltern **Brigitte** und **Horst Becker** herzlich danken. Ohne ihre stete Unterstützung wären mein Studium und meine Promotion nicht möglich gewesen.

